SCHWEFELMONOXID-KOMPLEXE VON MANGAN UND EISEN DURCH GEZIELTE OXIDATION VON SCHWEFEL-LIGANDEN UND S- bzw. SO-ÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN MIT C_2H_4X (X = S, SO)

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Johannes Messelhäuser
aus Heimenkirch, Krs. Lindau i. B.

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0068

SCHWEFELMONOXID-KOMPLEXE VON MANGAN UND EISEN DURCH GEZIELTE OXIDATION VON SCHWEFEL-LIGANDEN UND S- bzw. SO-ÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN MIT C_2H_4X (X = S, SO)

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Johannes Messelhäuser
aus Heimenkirch, Krs. Lindau i. B.

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	18. Februar 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. I.-P. Lorenz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. I.-P. Lorenz
angefertigt.

Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz
danke ich herzlich
für die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie,
Herrn W. Schober, Herrn H.-J. Wurmstich, Frau A. Schauß,
Frau M. Engel, Herrn G. Farag, Herrn P. Wegner sowie
Herrn Prof. Dr. E. Lindner, Herrn Prof. Dr. U. Kunze
und ihren Mitarbeitern
danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Den Angestellten des Instituts für Organische Chemie,
Herrn H. Bartholomä, Herrn R. Müller, Herrn B. Maier,
Frau H. Clement und Herrn R. Bretthauer danke ich für
die zahlreichen spektroskopischen Messungen.

Für die Aufnahme von Kernresonanzspektren danke ich meinen
Kollegen Herrn Dipl. Chem. H. Mayer, Frau Dipl. Chem.
P. Neese, Herrn Dipl. Chem. R. Tittmann und Herrn Dipl. Chem.
M. Stängle.

Herrn Dr. W. Hiller, Herrn Dr. K. Haug sowie
Herrn Dr. W. Conzelmann schulde ich besonderen Dank
für die Röntgenstrukturanalysen.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Kollegen, die mich im
Verlaufe der letzten Jahre begleitet haben.

... aber wer versteht,
der liebt,
bemerkt
und sieht auch.

(Paracelsus)

Meinen Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Eigenschaften von Schwefelmonoxid	4
1.1.	Elektronische Struktur und physikalische Eigenschaften	4
1.2.	Chemische Eigenschaften von Schwefelmonoxid	7
1.3.	Ligandenfunktion von Schwefelmonoxid	9
1.3.1.	Die lineare "end-on"-Bindung	9
1.3.2.	Die gewinkelte "end-on"-Bindung	10
1.3.3.	Die "side-on"- oder dihapto-Bindung	11
1.3.4.	SO als 2-Elektronendonor-μ_2-Brückenligand ..	11
1.3.5.	SO als 4-Elektronendonor-μ_2-Brückenligand ..	12
1.3.6.	SO als μ_3-Brückenligand	13
1.3.7.	Isolobal-Analogie	14
1.4.	Zersetzung von Thiiran-S-Oxid in der organischen Chemie	14
2.	Versuche zur Darstellung von SO-Komplexen von Rhodium (I)	17
3.	Synthese und Struktur von μ_2-S,S'-Ethandithiolatohexacarbonyldieisen $[(CO)_3FeSCH_2]_2$	21
3.1.	Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Thiiran-S-Oxid zu $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4)	21

3.2. Photochemische Ethen-Insertion in die S-S-Bindung von $Fe_2(CO)_6S_2$ 23
3.3. Oxidation von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ zum S-Oxid-Komplex $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) 24
3.4. Diskussion der spektroskopischen Daten von (4) und (6) 25
3.5. Molekülstruktur von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ 32
3.6. Molekülstruktur von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ 37
4. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Bis(dicarbonylcyclopentadienylmangan)-schwefel und -schwefelmonoxid $[CpMn(CO)_2]_2L$ (L = S, SO) 40
4.1. Synthese von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) - Thiiran-S-Oxid als SO-Quelle 40
4.2. Synthese und Eigenschaften von $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10) - Thiiran als Schwefel-Quelle 43
4.3 Diskussion der spektroskopischen Daten 45
4.4. Molekülstruktur von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ 50
5. Gezielte S-Oxidation des Schwefelclusters $Fe_3(CO)_9S_2$ zum SO-Komplex $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (12) 54

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen 58
1.1. Arbeitsmethodik 58
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 58
1.3. Bemerkungen zu den Analysen 59
1.4. Bemerkungen zu den Messungen 59
2. Umsetzung von $RhCl(PPh_3)_3$ mit Thiiran-S-Oxid 60

3. Umsetzung von $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (3) mit Thiiran-S-Oxid 61
4. Darstellung von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) 61
a) aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4SO 61
b) aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4S 62
c) aus $Fe_2(CO)_6S_2$ und Ethen 62
5. Darstellung von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) 62
6. Darstellung von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) 64
a) Reaktion in Petrolether 64
b) Reaktion in THF 64
c) Oxidation von (10) 64
7. Darstellung von $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10) 65
8. Oxidation von $Fe_3(CO)_9S_2$ zu $Fe_3(CO)_9S(SO)$ .. 65
8.1. Verbesserte Darstellung von $Fe_3(CO)_9S_2$ (11). 65
8.2. Darstellung von $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (12) 66
9. Kristallstrukturbestimmung von 4, 6 und 8 .. 66
LITERATURVERZEICHNIS 69
ZUSAMMENFASSUNG 78

Abkürzungsverzeichnis

tBu	tert. Butyl-; t-C_4H_9
Cp	Cyclopentadienyl-; C_5H_5
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl-; C_5Me_5
Cy	Cyclohexyl-; C_6H_{11}
diphos	Tetraphenyl-diphosphino-ethan; $C_{26}H_{24}P_2$
ESR	Elektronenspin-Resonanz
Hal	Halogen
HOMO	höchstes, besetztes Orbital
IR	Infrarot
L	nicht näher bezeichneter 2-Elektronenligand
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
Me	Methyl-; CH_3
MCBA	m-Chlorbenzoesäure; $C_7H_5O_2Cl$
MCPBA	m-Chlorperbenzoesäure; $C_7H_5O_3Cl$
NMR	Kernspin-Resonanz
Ph	Phenyl-; C_6H_5
R	organischer Rest oder H
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran; C_4H_8O
triphos	1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan; $C_{41}H_{39}P_3$
UV/VIS	Ultraviolett-Spektroskopie mit sichtbarem Bereich

in Tabellen (wenn nicht anders vermerkt):

b	breit
m	mittel
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

E I N L E I T U N G

Schwefelmonoxid-Komplexe sind in verschiedener Hinsicht äußerst interessante Verbindungen. So reizt vor allem die Herausforderung, ein derart instabiles Molekül wie Schwefelmonoxid am Komplex zu stabilisieren, und die Aussicht, damit eine noch unbekannte Chemie zu eröffnen. SO-Komplexe könnten in der organischen und metallorganischen Chemie als SO-Quelle eingesetzt werden. Von Bedeutung wäre auch ihre mögliche Rolle als Sauerstoffüberträger, da in Lebensprozessen Sulfido- bzw. Thionyl-Eisencluster als Bestandteile von redoxaktiven Atmungsenzymen diskutiert werden [1]. Nicht zuletzt sind die Bindungsverhältnisse und Ligandenfunktionen des SO-Moleküls in Komplexen von Interesse.

SO ist ein äußerst reaktives Molekül, dessen Lebensdauer von 2 msec. [2] eine direkte Umsetzung mit Übergangsmetallkomplexen oder -komplexfragmenten, wie sie im Falle von SO_2 angewendet wird [3], mit Sicherheit verhindert. Der Aufbau von SO-Komplexen ist daher nur durch indirekte Synthesemethoden zu erreichen, die es erlauben, SO in der stabilisierenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu erzeugen.

Die ersten diesbezüglichen Versuche gehen auf HIEBER zurück, der Metallcarbonyle mit Thionylchloriden umsetzte, um über eine reduktive Enthalogenierung Thionylkomplexe darzustellen [4]. Schon da zeigte sich, daß Thionylchlorid als SO-Überträger nicht unproblematisch ist, da es eher chlorierend

wirkt, eine Eigenschaft, die häufig zur Darstellung von Alkyl- bzw. Säurechloriden angewendet wird [5]. Dementsprechend sind die später durchgeführten Metathesereaktionen mit Metallaten wenig erfolgreich verlaufen [6-8]. Lediglich HUTTNER et al. konnten bei der Umsetzung von $[Fe_3(CO)_9(S\text{-}tBu)]^-$ mit $SOCl_2$ das schon bekannte $Fe_3(CO)_9S(SO)$ [9] in guten Ausbeuten herstellen [10]. Bei dieser Reaktion liegt mit tBu ein leicht chlorierbarer organischer Rest vor, offensichtlich eine wesentliche Voraussetzung für diese Reaktion. Auf ähnlichem Wege konnten LORENZ et al. $Fe[P(OPh)_3]_2(CO)_2SO$ darstellen, indem sie von $H_2Fe[P(OPh)_3]_2(CO)_2$ ausgingen [11].

Die Oxidation von Sulfidokomplexen stellt eine weitere Synthesevariante für SO-Komplexe dar. SCHMID et al. stellten durch Oxidation von $[(diphos)_2IrS_2]Cl$ mit $NaJO_4$ den röntgonographisch abgesicherten S_2O_2-Komplex $[(diphos)_2IrS_2O_2]Cl$ her; die Beweisführung zur Umlagerung in den trans- bzw. cis-konfigurierten Bis-Schwefelmonoxid-Komplex gelang indessen nicht [12]. Ebenfalls durch Oxidation stellten HÖFLER et al. einen violetten Komplex der Zusammensetzung $[CpMn(CO)_2]_2SO$ dar, ohne eine eindeutige Aussage zur Struktur machen zu können [13]. MARKO et al. führten die von HIEBER et al. zur Darstellung von $[Fe(CO)_3]_xS_2$ (x = 2, 3) bekannte Basenreaktion mit $Fe(CO)_5$ [14] in oxidierendem Milieu durch und fanden in geringen Mengen den schon erwähnten SO-Komplex $Fe_3(CO)_9S(SO)$, dessen Struktur von VAHRENKAMP et al. gelöst wurde [9]. Dieser röntgonographisch abgesicherte SO-Komplex ist ein nach einer Seite offener dreikerniger Cluster, der durch eine S- und eine SO-Einheit überbrückt wird.

Eine sehr interessante SO-Quelle sind die von HARTZELL et al. erstmals synthetisierten Thiiran-S-Oxide [15,16]. Ihre Zersetzung führt zu freiem SO und den entsprechenden Ethenderivaten, wobei SO sowohl physikalisch [17-22], als auch chemisch nachgewiesen wurde [23-25]. AGARWALA et al. haben diese Zersetzungsreaktion erstmals in Gegenwart von metallorganischen Komplexen durchgeführt, wobei sie die dimeren Komplexe $[RhX(SO)(PPh_3)_2]_2$ (X = Cl, Br) erhielten [26]. SCHENK et al. konnten in einer ähnlichen Reaktion SO-Komplexe des Typs $M(PiPr_3)_2Cl(SO)$ (M = Rh, Ir) darstellen; ihr Iridium-Komplex ist der zweite röntgonographisch abgesicherte SO-Komplex [27].

In der vorliegenden Arbeit werden zur systematischen Darstellung von SO-Komplexen ausschließlich Oxidations- und SO-Übertragungsreaktionen mit geeigneten Komplexen oder Komplexfragmenten durchgeführt. Dabei soll vor allem der Reaktionsmechanismus der SO-Übertragung mit C_2H_4SO untersucht werden, der, wie schon von SCHENK et al. angedeutet [27], anders ist als der bisher bekannte. Das erstmals zur Darstellung von Sulfido-Komplexen eingesetzte Thiiran C_2H_4S verhält sich ähnlich wie sein S-Oxid C_2H_4SO.

A L L G E M E I N E R T E I L

Schwefelmonoxid ist unter normalen Bedingungen nicht existenzfähig; es wurde 1929 von HENRY und WOLFF durch UV-Spektroskopie erstmals eindeutig nachgewiesen [28]. Trotz seiner Instabilität ist das SO-Molekül eingehend untersucht worden.

1. Eigenschaften von Schwefelmonoxid

1.1. Elektronische Struktur und physikalische Eigenschaften

Schwefelmonoxid ist ein gemischtes Homologes von S_2 und O_2 und wie diese im Grundzustand ein Diradikal, wie aus ESR-Messungen hervorgeht [29]. Die Elektronenkonfiguration im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand und die resultierenden Terme sind nach COLIN [30]:

KKL $(Z\sigma)^2(Y\sigma)^2(W\pi)^4(X\sigma)^2(V\pi)^2$: $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$

Aus den elektronischen Triplett-Triplett-Anregungen von SO lassen sich die Orbitaldifferenzen von $(W\pi)$, $(X\sigma)$ und $(V\pi)$ berechnen:

SO $[^3\Sigma^-; (X\sigma)^2(V\pi)^2]$ ⟶ SO $[A^3\Pi_0; (X\sigma)^1(V\pi)^3]$
E = 4.75 eV [31]

SO $[^3\Sigma^-; (X\sigma)^2(W\pi)^4(V\pi)^2]$ ⟶ SO $[B^3\Sigma^-; (W\pi)^3(V\pi)^3]$
E = 5.16 eV [31]

Geht man davon aus, daß das (Zσ)-Elektronenpaar deutlichen 2s-Charakter hat und somit sich am Sauerstoff befindet, während (Xπ) mit wesentlichem p-Anteil das einsame Elektronenpaar am Schwefel ist, so kann mit Hilfe der bekannten AO-Energien [32] ein halbquantitatives MO-Schema konstruiert werden.

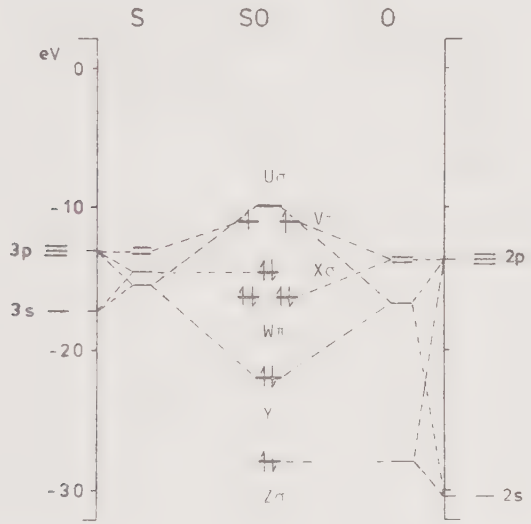


Abb 1: Halbquantitatives MO-Schema von SO

Bemerkenswert ist die von DONOVAN et al. gemachte Beobachtung, daß bei der elektronischen Anregung gemäß

$X^3\Sigma^- \longrightarrow D^3$ $\quad \nu(SO)$: 1254 ± 20 cm^{-1}

$X^3\Sigma^- \longrightarrow E^3$ $\quad \nu(SO)$: 1220 ± 20 cm^{-1}

eine Erhöhung der SO-Valenzfrequenzen festzustellen ist [33]. Bei der Anregung muß ein antibindendes Elektron in ein nicht bindendes Orbital angehoben worden sein. Die beobachteten Anregungsenergien entsprechen etwa der Promotionsenergie von S (^3P) (s^2p^4) ⟶ S (^5D) (s^2p^3d) [34].

Aufgrund der berechneten Morsepotentiale zeigt sich, daß SO physikalisch ein ausgesprochen stabiles Molekül ist [30,35]; seine Dissoziationsenergie übertrifft mit 5.393 eV [36] die von O_2 (5.0814 eV [37]). Aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen sind die SO-Abstände und die Kraftkonstanten der S-O-Bindung bekannt.

Tabelle 1: Molekülkonstanten von Schwefelmonoxid

	$^3\Sigma^-$	Lit.	$^1\Delta$	Lit.	$^1\Sigma^+$	Lit.
Termenergie (cm^{-1})	0	-	5920	41	10509.97	35
Dissoziations-energie (eV)	5.393	36	4.640	30	4.13	31
Kernabstand r_e (pm)	148.096	38	148.886	42	150.05	35
Kraftkonstante (mdyn/Å)	8.284	39	7.817	43	7.16	43
ν(SO) (cm^{-1})	1138.010	40	1101.390	28	--	-

1.2. Chemische Eigenschaften von Schwefelmonoxid

Trotz der physikalischen Stabilität ist SO ein äußerst reaktives Diradikal. Betrachtet man SO in seinem Grundzustand, dann läßt sich seine kinetische Instabilität wie folgt erklären:

a) Das SO-Molekül verfügt über zwei ungepaarte Elektronen, die im Gegensatz zu O_2 nicht symmetrisch auf beide Atome verteilt, sondern mehr am S-Atom lokalisiert sind. Dies verleiht dem SO-Molekül triplett-carben-ähnliche Eigenschaften.

b) Die Polarisierung des SO-Moleküls in $S^{\delta+}$-$O^{\delta-}$ wirkt sich reaktionssteigernd aus, verstärkt durch die leichte Polarisierbarkeit des Schwefels in Richtung der SO-Molekülachse.

c) Wegen der niedrigen Anregungsenergie von 17.062 kcal/mol zum $^1\Delta$-Zustand können die ($V\pi$)-Orbitale sowohl als HOMO als auch als LUMO auftreten. Sie sind energie- und symmetriebezogen leicht verfügbar und daher gleichzeitig gute Donor- und Akzeptororbitale.

d) Das am S-Atom lokalisierte Xσ-Elektronenpaar ist energetisch ebenfalls leicht verfügbar; es ist in Richtung der SO-Molekülachse vom Molekül weg orientiert und wirkt somit als σ-Donororbital.

e) Schwefel in der Oxidationsstufe +2 ist nicht stabil.

Schwefelmonoxid reagiert daher mit geeigneten Reaktionspartnern sofort ab: Die triplett-carben-ähnlichen Eigenschaften werden bei der Reaktion mit Butadienderivaten verdeutlicht [23]:

Seinen reduzierenden Charakter zeigt SO bei der Umsetzung mit NO_2; die Reaktion wird zur quantitativen Bestimmung des SO-Gehalts benutzt [44]:

$$SO + NO_2 \longrightarrow SO_2 + NO$$

Sind keine geeigneten Reaktionspartner vorhanden, reagiert SO unter Disproportionierung mit sich selbst ab. Bei spektroskopischen Untersuchungen von SO fand sich im Reaktionsgefäß immer ein dünner Schwefelfilm [45], ebenso war als Hauptprodukt SO_2 nachweisbar [46], woraus folgende Bruttoreaktion resultiert:

$$2\ SO \longrightarrow S_{fest} + SO_2$$

HERRON und HUIE konnten massenspektroskopisch außerdem S_2O und $(SO)_2$ bei der Zersetzung von SO nachweisen. Entstandenes S_1 fingen sie mit 1-Buten ab [45]. Das schon von SCHENK und STEUDEL postulierte dimere $(SO)_2$ soll dabei nicht das ebenfalls bekannte Dischwefeldioxid S_2O_2 sein [2]. Die Untersuchungen führten zum im Schema 1 wiedergegebenen Reaktionsmechanismus. Monomerer Schwefel dimerisiert

gemäß (d) bzw. polymerisiert zu Cyclooctaschwefel.

$$SO + SO + M \longrightarrow (SO)_2 + M^* \quad (a)$$

$$SO + SO \longrightarrow SO_2 + S_1 \quad (b)$$

$$SO + (SO)_2 \longrightarrow SO_2 + S_2O \quad (c)$$

$$S_1 + S_1 + M \longrightarrow S_2 + M^* \quad (d)$$ [33]

Schema 1

Hinsichtlich der Bildung von $(SO)_2$ bzw. S_2O_2 aufgrund unterschiedlicher Bedingungen liegen verschiedene Ergebnisse vor; TIEMANN et al. konnten S_2O_2 bei relativ hohen Drücken (ca. 200 mTorr) aus SO erzeugen und mikrowellenspektroskopisch charakterisieren [20].

1.3. Ligandenfunktion von Schwefelmonoxid

Ein Vergleich der Orbitalenergien von SO mit denen anderer zweikerniger Moleküle weist SO als einen mäßigen σ-Donor-, aber ausgezeichneten π-Akzeptor aus [47-50]:

σ-Donoreigenschaften: $CS > CO > SO > N_2 > NO$

π-Akzeptoreigenschaften: $SO > NO > N_2 > CS > CO$

1.3.1. Die lineare "end-on"-Bindung

Mit dem leicht verfügbaren Xσ-Orbital am S-Atom und geeigneten Metallorbitalen wird die σ-Donorbindung ausgebildet, während die einfach besetzten und entarteten Vπ-Orbitale gleichzeitig als äquivalente π-Donor- und π-Akzeptororbitale fungieren können. Daraus resultiert ein (2z 4e)-Bindungssystem mit linearer M-SO-Bindung: $M \overset{-}{\gtrless} \overset{+}{S} = O$. Da SO in diesem Fall sowohl

als σ- als auch als π-Donor wirkt, ist die SO-Valenzfrequenz entgegen der Angaben in der Literatur [32], da nur ein Elektronentransfer von Xσ ⟶ Vπ angenommen wurde, noch oberhalb von 1000 cm^{-1} zu erwarten.

1.3.2. Die gewinkelte "end-on"-Bindung

GRIFFITH entwickelte für O_2-Komplexe ein Bindungsmodell für die gewinkelte M-O_2-Ligandenfunktion [51], das auf das isoelektronische SO-System übertragbar ist. In diesem Modell wird ein "SO-Valenzzustand" mit jeweils sp^2-hybridisierten S- und O-Atomen formuliert, wobei ein M-S-O-Winkel von 120° resultiert (vgl. Abb. 2). Eines der beiden "lone-pair"-Orbitale am Schwefel bildet mit geeigneten Orbitalen des Metalls

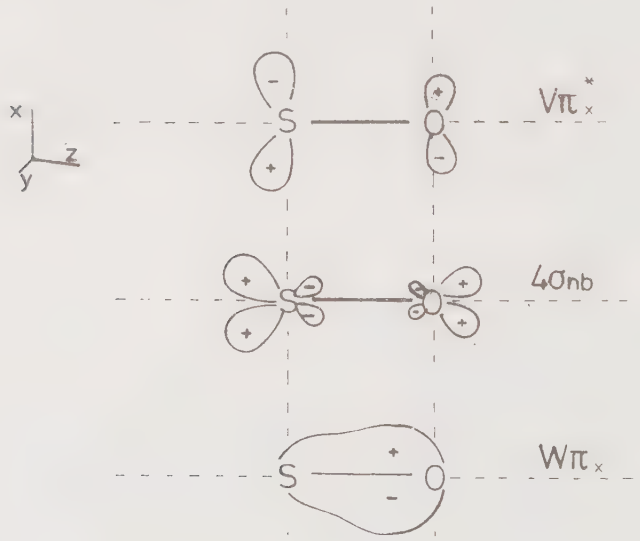


Abb.2: Molekülorbitale von SO im "Valenzzustand"

die σ-Donorbindung aus, das nun leere $V\pi^*_x$-Orbital steht zur π-Rückbindung zur Verfügung. Es handelt sich um ein (2z 2e)-Bindungssystem. Wegen des Elektronentransfers in das verbleibende antibindende $V\pi^*_x$-Orbital erwartet man eine ν(SO) zwischen 1100 und 1050 cm^{-1}, was mittlerweile bestätigt werden konnte [27,11].

1.3.3. Die "side-on"- oder dihapto-Bindung

Die σ-Donorbindung wird nun von einem der Wπ-Orbitale ausgebildet, während die π-Akzeptorbindung durch die Wechselwirkung symmetriegeeigneter Metall-d-Orbitale (z.B. d_{xz}) mit Vπ-Orbitalen (z.B. $V\pi_x$) von SO zustandekommt. Wegen des resultierenden Elektronentransfers von Wπ nach Vπ und der damit verbundenen Ladungsverteilung von O zu S wird die ursprüngliche Polarisierung aufgehoben. Dies muß eine starke Valenzfrequenzdepression von ν(SO) verursachen, die somit im Bereich von 800 bis 700 cm^{-1} erwartet wird. BIANCHINI et al. konnten in ihrem dimeren (η^2-SO)-Komplex $[(triphos)_2Rh_2(\mu_2\text{-}SO)_2]^{2+}$ vermutlich wegen der starken Absorptionen des triphos-Liganden keine ν(SO) angeben [52].

1.3.4. SO als 2-Elektronendonor μ_2-Brückenligand

Für die σ-Donorbindung fungiert das Xσ-Orbital, das mit geeigneten d-Orbitalen von zwei Metallen überlappt. Für eine eventuelle π-Rückbindung stehen die beiden Vπ-Orbitale zur Verfügung. Für diese Art der Bindung werden Metalle ungerader Elektronenzahl benötigt.

Betrachtet man das Schwefelatom als Zentralatom, so liegt nach dem Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Modell (VEPA-Modell)[53] ein AX_3E-System mit einer trigonal-pyramidalen Umgebung des Zentralatoms vor. Beide Betrachtungsweisen führen zu M-S-M-Winkeln von etwa 90-100°, wie sie z.B. in Sulfoxiden oder SOX_2 gefunden werden[53]. Die ν(SO) dieses (3z 2e)-Systems wird langwelliger als im (2z 2e)-System (Kap. 1.3.2.), also im Bereich von 1050 bis 1000 cm^{-1} erwartet, wo auch die organischen Sulfoxide absorbieren[54].

1.3.5. SO als 4-Elektronen-μ_2-Brückenligand

Zu diesem (3z 4e)-Bindungssystem gelangt man, wenn die beiden Elektronenpaare am Schwefel im "Valenzzustand" (Kap. 1.3.2.) gleichzeitig zur σ-Donorbindung mit zwei Metallen herangezogen werden. Aus Symmetriegründen müssen allerdings beide Metalle um das gleiche $V\pi^*_x$-Akzeptororbital am Schwefel konkurrieren, wobei sicherlich auch d-Orbitale des Schwefels in Betracht zu ziehen sind. Unter Zugrundelegung des VEPA-Modells liegt jetzt ein AX_3- bzw. AX_2Y-System mit trigonal-planarer Umgebung vor, was in Abhängigkeit von Doppelbindungsanteilen zu M-S-M-Winkeln von 120-130° führen sollte. Die ν(SO) ist oberhalb von 1000 cm^{-1} zu erwarten.

1.3.6. SO als μ_3-Brückenligand

In der μ_3-Brückenfunktion fungiert SO als 4-Elektronenligand. Dabei werden die Xσ- und Vπ-Orbitale zur σ-Donorbindung benutzt, während die d-Orbitale zur π-Rückbindung zur Verfügung stehen. Die unsymmetrische Besetzung der Donororbitale setzt voraus, daß die Metalle elektronisch nicht gleichartig sein können; ein Metallatom besitzt daher ein leeres, die beiden anderen je ein halbbesetztes Orbital.

Nach dem VEPA-Modell erwartet man für ein AX_4- oder AX_3Y-System eine tetraederische Koordination des Zentralatoms mit Bindungswinkeln um 109°. Beim Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen innerhalb der X_3-Basisfläche, sollten die Bindungswinkel deutlich darunter liegen. Im μ_3-SO-Komplex $Fe_3(CO)_9S(SO)$ liegen teilweise Metall-Metall-Bindungen vor, die Fe-S-Fe-Winkel sind tatsächlich auf 80° verkleinert [9,55].

Da in diesem (4z 4e)-Bindungssystem ein Elektronentransfer aus antibindenden Vπ-Orbitalen in ein nichtbindendes d-Orbital des Schwefels stattfindet, ist eine wesentlich kleinere Valenzfrequenzdepression gegenüber freiem SO zu erwarten als in den bisher besprochenen Systemen. Im $Fe_3(CO)_9S(SO)$ wird mit ν(SO) = 1107 cm^{-1} [5], bzw. 1103 cm^{-1} [56] diese Hypothese bestätigt.

1.3.7. Isolobal-Analogie

Die von HOFFMANN entwickelte Isolobal-Analogie [57] stellt den Brückenschlag zwischen anorganischer und organischer Chemie her, wobei der metallorganischen Chemie die Rolle des Bindeglieds zwischen den beiden "klassischen" chemischen Disziplinen zufällt. Isolobal nennt man Fragmente von Molekülen, die aufgrund von gleicher Symmetrie, Anzahl und Besetzung ihrer Grenzorbitale gleiche Strukturmerkmale aufweisen.

In Abhängigkeit von der betreffenden SO-Ligandenfunktion lassen sich nach den Regeln der Isolobal-Analogie die bisher bekannten und in der vorliegenden Arbeit dargestellten SO-Komplexe auf einfache organische oder anorganische Moleküle wie die Oxide R_2SO_n und SO_{n+1} (n = 1, 2) zurückführen (Tabelle 2).

1.4. Zersetzung von Thiiran-S-Oxid in der organischen Chemie

Seit der erstmaligen Darstellung der Thiiran-S-Oxide (Episulfoxide) durch HARTZELL et al. [15,16] ist deren Zersetzungsreaktion zu SO und den entsprechenden Ethenderivaten bekannt und Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen, wobei das "freie SO" stets im Mittelpunkt des Interesses stand.

Nach der Spinerhaltungsregel [61] sollte beim Zerfall von Thiiran-S-Oxid, das im ^1A-Grundzustand vorliegt [17], angeregtes ($^1\Delta$)SO oder ($^1\Sigma^+$)SO entstehen. SAITO [17,62] untersuchte mikrowellenspektroskopisch Thiiran-S-Oxid und dessen thermische Zersetzung; überraschend fand er SO lediglich im ($^3\Sigma^-$)-Grundzustand. Die Verletzung der Spinerhaltungsregel, die bei der

Tabelle 2: Ligandenfunktionen von SO mit Isolobal-Beziehungen

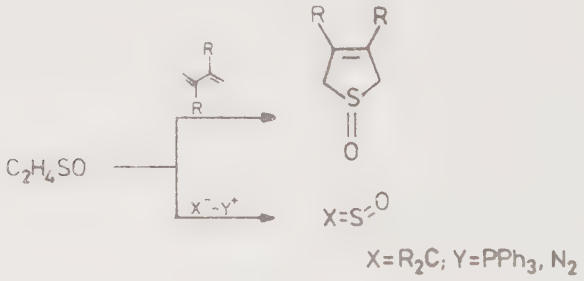
SO-Komplex	Bindungssystem	Ligandenfunktion	Isolobalsystem	Lit.
$Fe_3(CO)_9S(SO)$*	4z 4e		R_2SO_2	9,56
$[CpMn(CO)_2]_2SO$*	3z 4e		SO_3	59
$[Mn(CO)_4(PPh_3)]_2SO$	3z 2e		R_2SO	60
$Fe[P(OPh)_3]_2(CO)_2SO$	2z 2e		SO_2	11
$M(PiPr_3)_2Cl(SO)$ (M = Rh, Ir)				27

* vorliegende Arbeit

Zersetzung der Episulfoxide immer zu beobachten ist, wird durch die Stoßreaktion mit der (heißen) Wand des Reaktionsgefäßes erklärt [17,18]:

$$C_2H_4SO\ (^1A) + M \longrightarrow C_2H_4\ (^1A_g) + SO\ (^3\Sigma^-) + M^* \quad (1)$$

Diese Reaktion wird in der organischen Chemie zur Darstellung von Alkylsulfinen [24] oder Thiophen-S-Oxiden [23] eingesetzt (Schema 2). Die Produktbildung erlaubt nur den Bildungsmechanismus, in dem einerseits der Triplett-Carben-ähnliche Charakter, andererseits die Elektrophilie von SO zum Tragen kommt. Beide Reaktionen schließen demnach einen elektrophilen Angriff auf das noch intakte Thiiran-S-Oxid aus [25]. SCHENK et al. [27,63] vermuten allerdings in der metallorganischen Chemie bei der Synthese von SO-Komplexen einen anderen Reaktionsmechanismus.



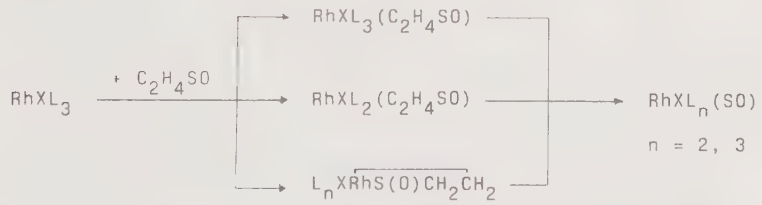
Schema 2

2. Versuche zur Darstellung von SO-Komplexen von Rhodium(I)

Von 16-Elektronensystemen des Typs $RhXL_3$ (X = Hal, L = CO, PPh_3) ist bekannt, daß sie leicht (oxidative) Additions- bzw. Substitutionsreaktionen eingehen. Besonders reaktiv ist der als "Wilkinson-Katalysator" bekannt gewordene Komplex $Rh(Cl)(PPh_3)_3$. In Lösung liegt folgendes Gleichgewicht vor [64]:

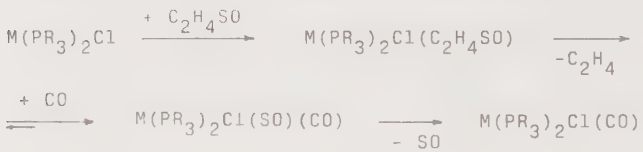
$$\underset{\underline{1}}{Rh(Cl)(PPh_3)_3} \xrightleftharpoons{\text{Solvens}} \underset{\underline{2}}{Rh(Cl)(PPh_3)_2} + PPh_3$$

2 ist die Zwischenstufe bei der Bildung von $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (3) aus 1 mit carbonylhaltigen Verbindungen, wobei Rhodium intermediär sowohl die Koordinationszahl als auch die Oxidationsstufe wechselt [65,66]. Diese Neigung von Rhodium in beiden Verbindungen 1 und 3 muß bei der Umsetzung mit Thiiran-S-Oxid berücksichtigt werden: Neben einfachen Substitutions- bzw. Additionsreaktionen können oxidative Additionsprodukte wie z.B. Metallacyclen entstehen (Schema 3). Da auch Ethen frei wird, ist in einer Konkurrenzreaktion auch mit der Bildung des Ethenkomplexes $RhCl(PPh_3)_2C_2H_4$ zu rechnen.



Schema 3

AGARWALA et al. setzten Stilbenepisulfoxid bei 40° mit 1 (X = Cl, Br) um und isolierten SO-Komplexe, die sie nach Elementaranalyse und IR-Spektren als Dimere des Typs $[Rh(PPh_3)(SO)(\mu\text{-}X)]_2$ beschrieben [26]. Dieses Ergebnis überrascht, erfolgt doch die Dimerisierung von 1 zu $[Rh(PPh_3)_2(\mu\text{-}X)_2]_2$ erst bei weit höheren Temperaturen [65]. SCHENK et al. konnten die Alken-Anlagerung und Dimerisierung verhindern, indem sie mit R = iPr und Cy sterisch anspruchsvollere und zudem stärker basische Phosphan-Liganden einbauten. Es entstanden tatsächlich die erwarteten einkernigen SO-Komplexe mit terminaler, gewinkelter M-S-O-Einheit [27] (Schema 4), wobei nach ^{31}P-NMR-Untersuchungen Thiiran-S-Oxid-Addukte als Zwischstufe vermutet werden [63].



Schema 4

In eigenen Experimenten wurde Thiiran-S-Oxid mehrmals unter gleichen Bedingungen wie von AGARWALA et al. beschrieben [26] mit 1 umgesetzt, allerdings erfolglos. Auch nach Variation der Versuchsbedingungen führten die Untersuchungen nur zu uneinheitlichen, nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

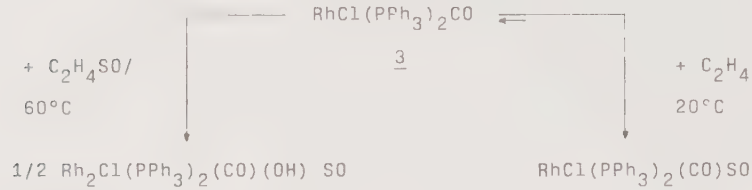
Dagegen wird bei der Umsetzung von Thiiran-S-Oxid mit 3 schon bei sehr milden Bedingungen neben einer Ethenabspaltung auch die Bildung des SO-Komplexes $RhCl(PPh_3)_2(CO)SO$ beobachtet,

der sich aber nicht isolieren läßt (Schema 5). Offenbar ist SO nicht imstande, einen Neutralliganden im stabilen tetragonal planaren Komplex 3 zu substituieren. Stattdessen wird SO lose angelagert und es bildet sich der labile fünffachkoordinierte Komplex $RhCl(PPh_3)_2(CO)SO$. Dies deckt sich mit den kürzlich berichteten Beobachtungen von SCHENK et al. [63], wonach SO in den Komplexen $MCl(PR_3)_2SO$ (Schema 4) außerordentlich leicht schon bei milden Bedingungen durch CO substituiert werden kann (Schema 5); die beiden Experimente ergänzen sich gegenseitig.

Bei der Umsetzung von 3 mit Thiiran-S-Oxid in Benzol bei 60°C erhält man eine Verbindung, die im FD-Massenspektrum mit m/e = 857 bzw. 858 die höchsten Massenpeaks zeigt (je nach Verstärkung), denen die Summenformeln $[RhCl(CO)(PPh_3)]_2$ und $Rh_2(PPh_3)_2Cl(CO)(OH)SO$ zuzuordnen sind. Neben diesen Peaks sind noch die Ausgangsverbindung sowie PPh_3 und dessen Oxidationsprodukte $SPPh_3$ und $OPPh_3$ sichtbar. Eine starke Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 1026 cm^{-1} könnte einer $\nu(SO)$ zugeordnet werden, wobei jedoch die $\nu(CO)$ bei 1978 cm^{-1} im Bereich der des bekannten dimeren Komplexes trans-$[RhCl(CO)(PPh_3)]_2$ [67] liegt.

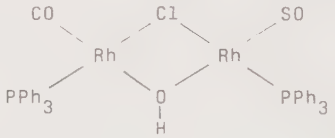
Das ^1H-NMR-Spektrum zeigt lediglich die Signale der Phenylprotonen. Im ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Dubletts bei 24.72 und 25.43 ppm mit den Kopplungskonstanten $^1J_{(RhP_1)}$ = 130.03 und $^1J_{(RhP_2)}$ = 133.06 Hz. Daraus folgt, daß im Molekül zwei nicht äquivalente Phosphoratome vorliegen müssen, die nicht am gleichen Rh-Atom gebunden sein können, da sonst eine P-P-Kopplung entweder von etwa 400 Hz ($^2J_{trans}$)

oder etwa von 25 bis 40 Hz ($^2J_{cis}$) beobachtet werden müßte. Das $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektrum des dimeren Komplexes trans-$[RhCl(CO)(PPh_3)]_2$ zeigt lediglich ein Dublett bei 48 ppm mit einer erwarteten Kopplungskonstanten von $^1J_{trans}$ = 170 Hz [60].



Schema 5

Der Schmelzpunkt der rot-braunen Verbindung mit 200°C (Zers.) liegt nahe dem des erwähnten dimeren Komplexes; jedoch zeigen die Verbindungen deutlich unterschiedliches Lösungsverhalten. Nach den vorliegenden Daten kann der unbekannten Verbindung folgende Struktur zugeordnet werden:



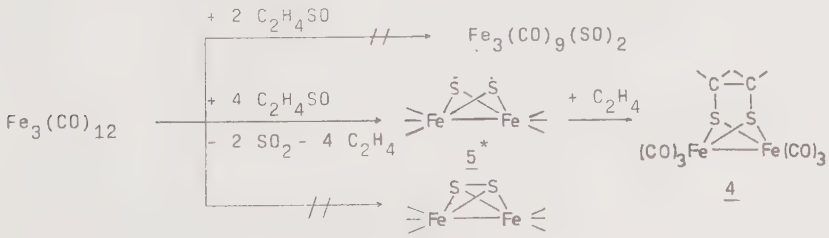
Eine Absorptionsbande im IR-Spektrum (KBr) bei 720 cm^{-1} läßt sich der Rh-O-Rh-Schwingung zuordnen [68]. Eine endgültige Klärung muß die Röntgenstrukturanalyse bringen.

3. Synthese und Struktur von μ_2-S,S'-Ethandithiolato-hexacarbonyldieisen $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ [69,70]

3.1. Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Thiiran-S-Oxid und Thiiran zu $[(CO)_3FeSCH_2]_2$

Die intermediäre Bildung und Stabilisierung reaktiver Eisencarbonyl-Spezies gelingt am besten mit lewisbasischen Lösungsmitteln. Beispielsweise erfolgt die Darstellung von $Fe_3(CO)_9S_2$ aus $Fe_3(CO)_{12}$ mit Ph_3CSH in THF in größeren Ausbeuten als unter analogen Bedingungen in Benzol oder Toluol [10,71]. SEYFERTH et al. formulieren bei der Zersetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ in siedendem THF den solvensstabilisierten Komplex $Fe(CO)_3 \cdot 2$ THF als ersten Reaktionsschritt zur Darstellung von $Fe_3(CO)_9S(PR)$ [72]. Auf ähnliche Art sollte aus $Fe_3(CO)_{12}$ und Thiiran-S-Oxid als SO-Quelle auch der bislang unbekannte Bis(schwefelmonoxid)-Komplex $Fe_3(CO)_9(SO)_2$ darstellbar sein.

Bei der Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit C_2H_4SO in siedendem THF entsteht stattdessen der orange-rote, luftstabile, in allen gängigen Lösungsmitteln lösliche Zweikernkomplex $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) mit ca. 62% Ausbeute (Schema 6).



Schema 6

4 entsteht in analoger Weise aus $Fe_3(CO)_{12}$ und Thiiran C_2H_4S gemäß Gl.(2) mit 85% Ausbeute. Zum ersten Male wurde die Bildung von 4 mit ca. 1% Ausbeute von KING et al. beschrieben [73]. Spätere Darstellungsvarianten steigerten die Ausbeute bis auf 25% [74-76].

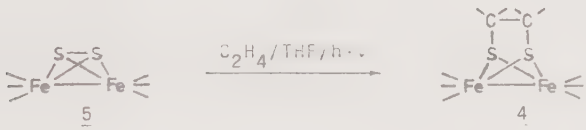
$$2\ Fe_3(CO)_{12} + 6\ C_2H_4S \longrightarrow 3\ [(CO)_3FeSCH_2]_2 + 6\ CO + 3\ C_2H_4 \quad (2$$

4

Der Tetrahedran-analoge Cluster $[(CO)_3FeS]_2$ (5), der sich sonst aus $Fe_3(CO)_{12}$ und Schwefelreagenzien sehr leicht gemeinsam mit $Fe_3(CO)_9S_2$ bildet [77], konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Da aber SO_2 gemäß dem homolytischen Abbau von C_2H_4SO (Gl.(1), Kap. 1.4.) tatsächlich nachgewiesen wurde, scheint der Bildungsweg von 4 gesichert: in-situ-Schwefel und koordinativ ungesättigte $Fe(CO)_3$-Fragmente bilden das angeregte Dimere 5^*, das in Analogie zur radikalisch induzierten Olefininsertion in organischen Disulfiden C_2H_4 insertiert [78]. Die Bildung von 4 aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4SO zeigt im Vergleich mit anderen Beispielen [27,59] aber auch, daß Thiiran-S-Oxid nur in Gegenwart geeigneter Edukte als SO-Quelle für SO-Komplexe fungieren kann; bieten sich solche nicht an, kommt es zu Konkurrenzreaktionen mit den Produkten des Schwefelmonoxidzerfalls.

3.2. Photochemische Etheninsertion in die S-S-Bindung von $[(CO)_2FeS]_2$

Wenn die genannten Vorstellungen über den Bindungsmechanismus von 4 aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4SO zutreffen, dann sollte 4 auch direkt aus dem Disulfido-Cluster 5 und Ethen zugänglich sein. Die thermische Umsetzung von 5 mit Ethen führt lediglich zu Zersetzungsprodukten von 5, während die photochemische Umsetzung bei Raumtemperatur tatsächlich zum erwarteten Komplex 4 führt [Gl.(3)]. Auch bei der Reduktion verhält sich die S-S-Bindung von organischen Disulfiden und dem Disulfido-Cluster sehr ähnlich [75].

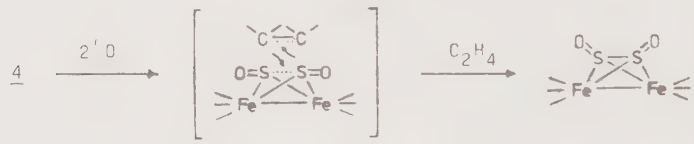


5 $\xrightarrow{C_2H_4/THF/h\nu}$ 4 (3)

Damit läßt sich 4 aus dem Tetrahedran-Gerüst von $[(CO)_3FeS]_2$ (5) durch eine (2+2)-Cycloaddition von C_2H_4 an die S-S-Bindung aufbauen. Eine ähnliche Reaktion haben auch VAHRENKAMP et al. am isolobalen Gerüst $[(CO)_3Fe(PR)]_2$ (R = tBu) beobachtet. Sie erhielten ebenfalls das Insertionsprodukt $[(CO)_3Fe(P(R)CH_2)]_2$ [79].

3.3. Oxidation von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ zum S-Oxid-Komplex $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$

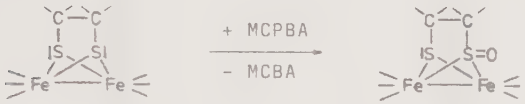
Da sich 5 durch gezielte S-Oxidation nicht in den Dischwefeldioxid-Komplex $Fe_2(CO)_6S_2O_2$ überführen läßt [80], wurde für seine Darstellung der Umweg über die Oxidation von 4 bei gleichzeitiger Etheneliminierung gewählt. Es war die Absicht, beide S-Atome des Dithiolato-Liganden zu oxidieren; durch die dabei verursachte Radienkontraktion [9] sollte eine S-S-Bindung resultieren, wobei aus elektronischen Gründen Ethen eliminiert werden muß (Schema 7).



Schema 7

Wird jedoch 4 mit doppelt molarem Überschuß von m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) versetzt und in Toluol unter Rückfluß erhitzt, dann entsteht bereits nach kurzer Zeit das bislang noch unbekannte $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) mit 15% Ausbeute [Gl.(4)]. 6 läßt sich auch in geringen Ausbeuten bei der Darstellung von 4 nachweisen, wenn nicht auf strengen Luftausschluß geachtet wird; allerdings gelingt die einfache Luftoxidation von 4 nicht. Möglicherweise wird das angeregte Intermediat 5^* durch Luftsauerstoff zu $Fe_2(CO)_6S(SO)^*$ oxidiert, das anschließend mit Ethen zu 6 abreagiert. Bemerkenswerterweise ist die Oxidation der zweiten Schwefelfunktion nicht möglich, auch wenn MCPBA in hohem Überschuß oder stärkere Oxidations-

mittel eingesetzt werden. Offensichtlich ist die Spannung, auch wenn Ethen abgespalten wird, im gewünschten Komplex zu groß, sodaß er unkontrolliert zerfällt.



(4)

4 6

Die unsymmetrische partielle Oxidation eines freien wie komplexierten Dithiolato- zum Thiolatosulfenato-Liganden ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Es ist aber bekannt, daß Sulfenato-S-Komplexe auf oxidativem Wege aus Thiolato-Komplexen zugänglich sind [81]. Nicht komplexierte Thiole RSH oder Thiolatanionen RS^- werden im allgemeinen zu Disulfiden oxidiert [82].

3.4. Diskussion der spektroskopischen Daten von 4 und 6

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) und $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) ergeben sich aus Elementaranalysen, IR-, ^1H-, $^{13}C-\{^1H\}$-NMR sowie Massenspektren. Über 4 ist bereits mehrfach mit teilweise unterschiedlichen spektroskopischen Daten berichtet worden [73-76].

Die FD-Massenspektren zeigen die jeweiligen Molekülpeaks bei m/e = 372 für 4 und m/e = 388 für 6 mit dem für Fe typischen Isotopenmuster. Im EI-Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak $[M]^+$ zusätzlich alle Fragmente $[M-nCO]^+$ mit

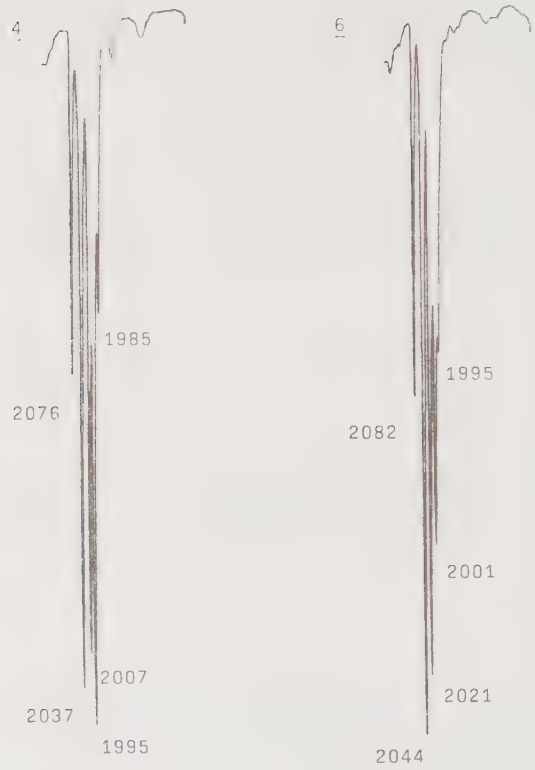


Abbildung 3: IR-Spektrum (in Hexan) von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) und $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) im Bereich von 2200 -1800 cm^{-1}

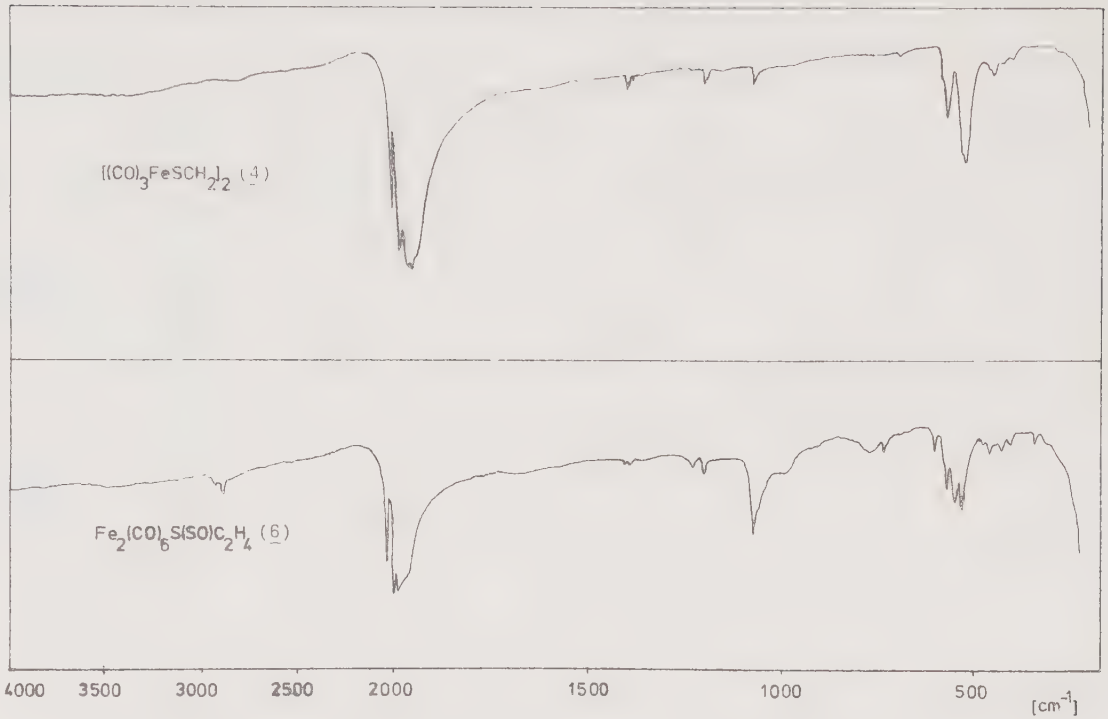


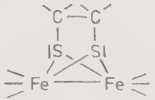
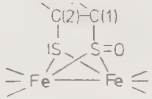
Abbildung 4: IR-Spektrum (in KBr) von 4 und 6

n = 1-6 und $[M-C_2H_4]^+$ sowie $[Fe_2S_2]^+$ bzw. $[Fe_2S_2O]^+$ (100%) auf (Tab. 4); sie belegen die Summenformeln $Fe_2(CO)_6S_2C_2H_4$ bzw. $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$. Aufgrund der gleichen Massenzahlen läßt sich nicht entscheiden, in welcher Reihenfolge CO und Ethen eliminiert werden.

Nach dem IR-Spektrum (in Hexan) sind beide Verbindungen jeweils $Fe_2(CO)_6(\mu_2\text{-}S)_2$-Abkömmlinge [77]; im 5µ-Bereich werden jeweils 5 CO-Valenzschwingungen gefunden. Demnach scheint sich die Symmetrieerniedrigung beim Übergang von C_{2v} (für 4: $\nu(CO) = 2A_2 + 2B_1 + B_2$) nach C_s (für 6: 3A´+ 3 A´´) nicht bemerkbar zu machen. Wegen der stärkeren π-Acidität des oxidierten Liganden liegen die Banden in 6 bei höheren Wellenzahlen. In KBr aufgenommene IR-Spektren von 4 und 6 zeigen deutlich die Valenz-, Deformations- und Rockingschwingungsbanden der CH_2-Gruppen; ebenfalls ist ν(CS) zuordenbar (Abb.4, Tab. 3) [83]. Im Falle von 6 wird zusätzlich eine starke Absorption bei 1103 cm^{-1} für ν(SO) gefunden. Sie liegt im Bereich der ν(SO) von dreifachverbrückenden SO-Gruppen [(4z 4e)-System], die nach der Isolobal-Analogie als metallorganische Sulfonderivate aufzufassen sind (6: $(CO)_3FeX_2 \leftrightarrow d^6\text{-}ML_5 \leftrightarrow CH_2 \leftrightarrow O$).

Die hohe Symmetrie des Clusters 4 wird durch das ^1H- und $^{13}C\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektrums (in $CDCl_3$) verdeutlicht. Man beobachtet jeweils nur ein Singulettsignal für die Ethenprotonen (2.38 ppm) und für die C-Atome der Ethenbrücke bzw. Carbonylgruppen (36.31 bzw. 208.22 ppm).

Tabelle 3: Spektroskopische Daten von 4 und 6

Verbindung	IR [cm^{-1}]				^1H-NMR[c,d]	$^{13}C-\{^1H\}$-NMR[c,d]
	ν(CO)[a]	ν(CO)[b]	ν(SO)[b]	ν(CS)[b]	δ [ppm]	δ [ppm]
 4	2076 m	2073 m	--	625 m,sh	2.38 s	36.31 s $\underline{C}_2H_4$
	2037 s	2032 s				
	2001 s	1996 vs				
	1995 vs	1989 vs				
	1985 m	1978 s				
 6	2082 m	1081 m	1103 s	1092 s,sh (C(1)-SO)	3.62 m C(1)$\underline{H}_2$	55.59 s C(1)
	2044 vs	2036 vs				
	2021 s	2016 vs		637 m (C(2)-S)	2.17 m C(2)$\underline{H}_2$	23.03 s C(2)
	2001 s	1999 s,sh				
	1995 m	1990 s,sh				
		1985 s,sh				

a) in Hexan, b) in KBr, c) in $CDCl_3$, d) s = Singulett, m = Multiplett

Tabelle 4 : EI-Massenspektren der Komplexe 4 und 6 (die angegebenen Massen sind bezogen auf das Isotop ^{56}Fe, I_{rel} ist bezogen auf das intensivste Signal = 100%)

4			6		
m/e	Fragment	I_{rel}	m/e	Fragment	I_{rel}
372	M^+	25.3	388	M^+	28.67
344		14.7	360		10.67
316		29.3	332		24.67
288	$[M-nCO]^+$/	13.3	304	$[M-nCO]^+$/	31.33
260	$[M-C_2H_4]^+$	24.0	276	$[M-C_2H_4]^+$	13.33
232		40.0	248		27.33
204		35.4	220		82.00
176	$Fe_2S_2^+$	100.0	192	$Fe_2S_2O^+$	100.00
144	Fe_2S^+	18.0	176	$Fe_2S_2^+$	35.33
112	Fe_2^+	8.0	160	Fe_2SO^+	14.00
56	Fe^+	16.7	144	Fe_2S^+	68.67
			128	Fe_2O^+	14.67
			56	Fe^+	30.00

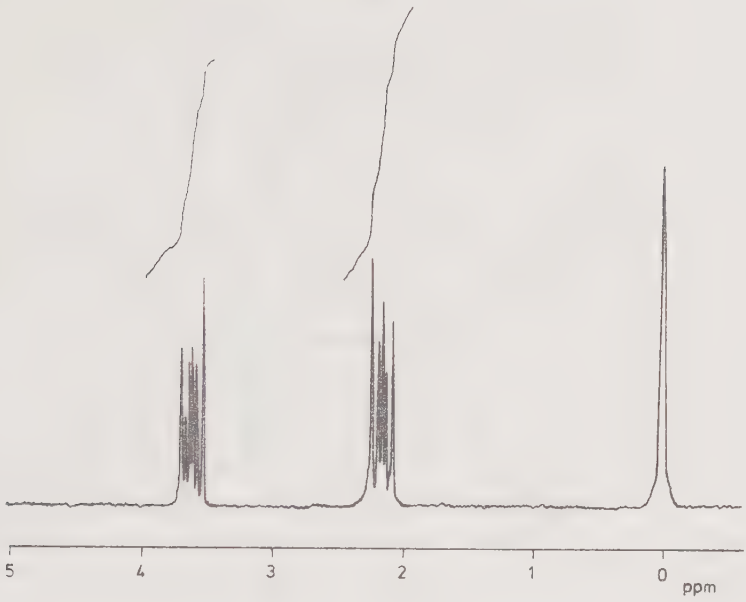


Abbildung 5: ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6)

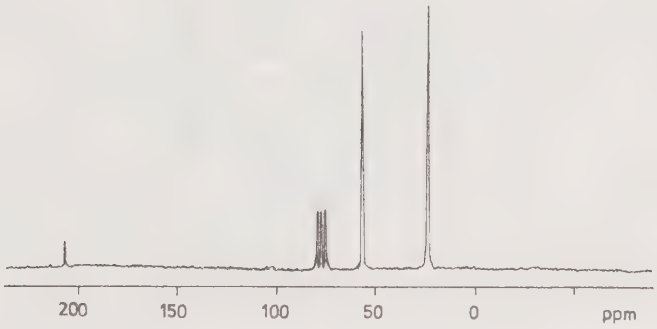


Abbildung 6: ^{13}C-{^{1}H}-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 6

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum des oxidierten Clusters 6 werden wegen der chemisch unterschiedlichen C-Atome der C_2H_4-Brücke 2 Signale gefunden; im Vergleich mit dem Singulett von 4 liegt wegen des entschirmenden Effekts der benachbarten SO-Gruppe das Signal von C(1) bei tieferem Feld 55.59 ppm, das andere Signal erscheint wegen der nun erhöhten Elektronendichte am C(2)-Atom bei höherem Feld: 23.03 ppm (Indizierung vgl. Tab. 3).

Das ^1H-NMR-Spektrum (Abb. 6) zeigt das Linienmuster des erwarteten AA'XX'-Systems, dessen AA'-Teil seinen Schwerpunkt bei 2.17 ppm hat und den Protonen am C(2)-Atom zugeordnet wird, während der XX'-Teil bei 3.62 ppm die Protonen am C(1)-Atom repräsentiert. Das Linienmuster ist dicht zusammengedrängt, sodaß eine Auflösung und somit eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

3.5. Molekülstruktur von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$

Das Molekül besteht aus dem pseudotetraedrischen $[(CO)_3FeSCH_2]_2$-Grundgerüst, dessen S_2-Einheit ohne direkte bindende Wechselwirkung (S.....S: 289 pm) durch Ethen symmetrisch überbrückt ist. Innerhalb der Molekülhälften $[(CO)_3FeSCH_2]$ sind analoge Bindungslängen und -winkel normal und äquivalent (Tab. 5). Die CO-Gruppen sind bezüglich der Fe-Fe-Bindung ekliptisch angeordnet; 4 besitzt demnach C_{2v}-Symmetrie. Abb. 7 läßt erkennen, daß das Gerüst von 4 symmetrisch ist und dem des Dihydrobenzvalens entspricht.

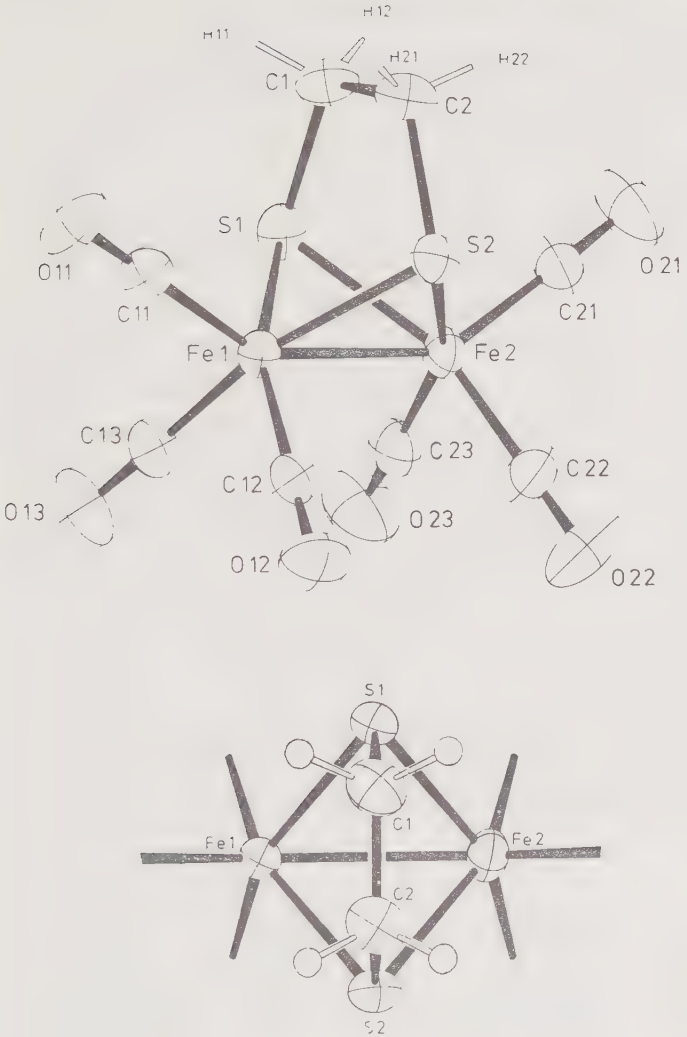
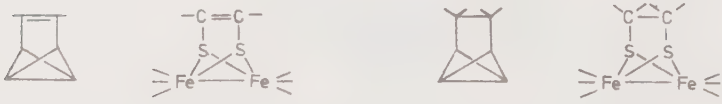


Abbildung 7: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4)

Nach der Isolobal-Analogie von HOFFMANN [57] lassen sich Komplexe des Typs $[(CO)_3FeE]_n$ (E = PR, AsR [84]; S, Se [14,85,86]) mit Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Summenformel $(CH)_{2n}$ strukturell vergleichen. Für E = S kennt man das Tetrahedran- (n = 2) [84] bzw. das Cuban-Analogon (n = 4) [85]; für n = 3 erwartet man das benzolisomere Benzvalen (I) (Schema 7). Dieses metallorganische Analogon kann wegen des Elektronenhaushalts nur existieren, wenn eine $Fe(CO)_3S$-Einheit durch eine isolobale C_2H_2-Einheit ersetzt ist. Dies ist der Fall in $[(CO)_3FeSCH]_2$ [87], dessen Molekülstruktur der von Benzvalen entsprechen sollte (Ia). Aus der Kristallstrukturbestimmung von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) resultiert tatsächlich das symmetrische Polyedergerüst eines metallorganischen Analogons von Dihydrobenzvalen (II, IIa), dem "hydrierten" Benzvalen. Damit ist es gelungen, Dihydrobenzvalen-analoges 4 ausgehend vom Cyclopropansystem $Fe_3(CO)_{12}$ über das Tetrahedrangerüst 5 bzw. 5* aufzubauen. Die bemerkenswerte Stabilität von 4 im Vergleich zu Dihydrobenzvalen ist vermutlich auf die weitgehend spannungsfreie Anordnung wegen der großen intramolekularen Kontaktabstände zurückzuführen.



I Ia II IIa

Schema 7

Tabelle 5: Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome [a]	Abstand	Atome	Abstand
Fe(1) - Fe(2)	250.2(1)	S(1) - C(1)	182.3(4)
Fe(1) - S(1)	224.0(1)	S(2) - C(2)	182.9(4)
Fe(1) - S(2)	224.5(1)	C(1) - C(2)	148.7(6)
Fe(1) - C(O) [b]	178.7	C(1) - H(11)	101(5)
Fe(2) - S(1)	222.8(1)	C(1) - H(12)	102(5)
Fe(2) - S(2)	224.2(1)	C(2) - H(21)	92(4)
Fe(2) - C(O) [b]	178.6	C(2) - H(22)	95(4)
C(1X) - O(1X) [b]	113.9	S.....S	289.7(1)
C(2X) - O(2X)	114.3		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Fe(2)-Fe(1)-S(1)	55.73(3)	S(2)-Fe(1)-C(12)	91.1(1)
Fe(2)-Fe(1)-S(2)	56.04(3)	S(2)-Fe(1)-C(13)	159.1(1)
Fe(2)-Fe(1)-C(11)	150.6(1)	C(O)-Fe(1)-C(O) [b]	95.7
Fe(2)-Fe(1)-C(12)	101.6(1)	Fe(1)-Fe(2)-S(1)	56.16(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(13)	103.3(1)	Fe(1)-Fe(2)-S(2)	56.16(3)
S(1)-Fe(1)-S(2)	80.14(4)	Fe(1)-Fe(2)-C(21)	148.5(2)
S(1)-Fe(1)-C(11)	103.1(1)	Fe(1)-Fe(2)-C(22)	100.5(2)
S(1)-Fe(1)-C(12)	156.8(1)	Fe(1)-Fe(2)-C(23)	101.6(1)
S(1)-Fe(1)-C(13)	89.9(1)	S(1)-Fe(2)-S(2)	80.45(4)
S(2)-Fe(1)-C(11)	103.8(1)	S(1)-Fe(2)-C(21)	100.8(2)

Fortsetzung Tabelle 5

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S(1)-Fe(2)-C(23)	156.5(2)	S(1)-C(1)-C(2)	112.4(3
S(1)-Fe(2)-C(23)	89.1(2)	S(1)-C(1)-H(11)	109.(3)
S(2)-Fe(2)-C(21)	102.5(2)	S(1)-C(1)-H(12)	105.(3)
S(2)-Fe(2)-C(22)	88.7(2)	C(2)-C(1)-H(11)	112.(3)
S(2)-Fe(2)-C(23)	157.5(1)	C(2)-C(1)-H(12)	111.(3)
C(0)-Fe(2)-C(0)[b]	98.1	H(11)-C(1)-H(12)	107.(4)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	68.12(3)	S(2)-C(2)-C(1)	112.7(3)
Fe(1)-S(1)-C(1)	104.1(2)	S(2)-C(2)-H(21)	105.(3)
Fe(2)-S(1)-C(1)	103.6(2)	S(2)-C(2)-H(22)	105.(3)
Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67.80(3)	C(1)-C(2)-H(21)	113.(3)
Fe(2)-S(2)-C(2)	102.9(2)	C(1)-C(2)-H(22)	114.(2)
Fe(1)-S(2)-C(2)	103.7(2)	H(21-C(2)-H(22)	106.(4)
Fe(1)-C-O[b]	178.3		
Fe(2)-C-O[b]	178.6		

a)Numerierung nach Molekülstruktur von 4 (Abb.7), b) Durchschnittswerte; X = 1, 2, 3.

3.6. Molekülstruktur von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6)

Das symmetrische Bindungsgerüst von 4 bleibt in 6 im wesentlichen erhalten. Die Einführung des elektronegativen Sauerstoffs und die damit verbundene Radienkontraktion am S-Atom führt zu den erwarteten Bindungsverkürzungen: die S(1)-Fe-Abstände sind mit 215.9 pm um ca. 7-8 pm kürzer als im nicht oxidierten Komplex bzw. als die analogen S(2)-Fe-Abstände (vgl. Tabelle 6, Numerierung nach Molekülstruktur, Abb. 8). Mit etwa 15 pm hat der S-S-Abstand gegenüber 4 deutlich abgenommen. Die Länge der S-O-Bindung mit 147.4 pm entspricht der im freien SO (vgl. Tab. 1).

Tabelle 6: Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome [a]	Abstand	Atome	Abstand
Fe(1) - Fe(2)	252.8(1)	C(1) - C(2)	150.1(6)
Fe(1) - S(1)	215.9(1)	C(1X) - O(1X) [b]	113.6
Fe(1) - S(2)	224.3(1)	C(2X) - O(2X) [b]	114.0
Fe(1) - C(0) [b]	178.0	C(1) - H(11)	98(5)
Fe(2) - S(1)	215.9(1)	C(1) - H(12)	94(5)
Fe(2) - S(2)	223.9(1)	C(2) - H(21)	90(4)
Fe(2) - C(0)	179.0	C(2) - H(22)	102(6)
S(1) - O(1)	147.4(3)	S.....S	274.7(1)
S(1) - C(1)	180.5(4)		
S(2) - C(2)	184.4(4)		

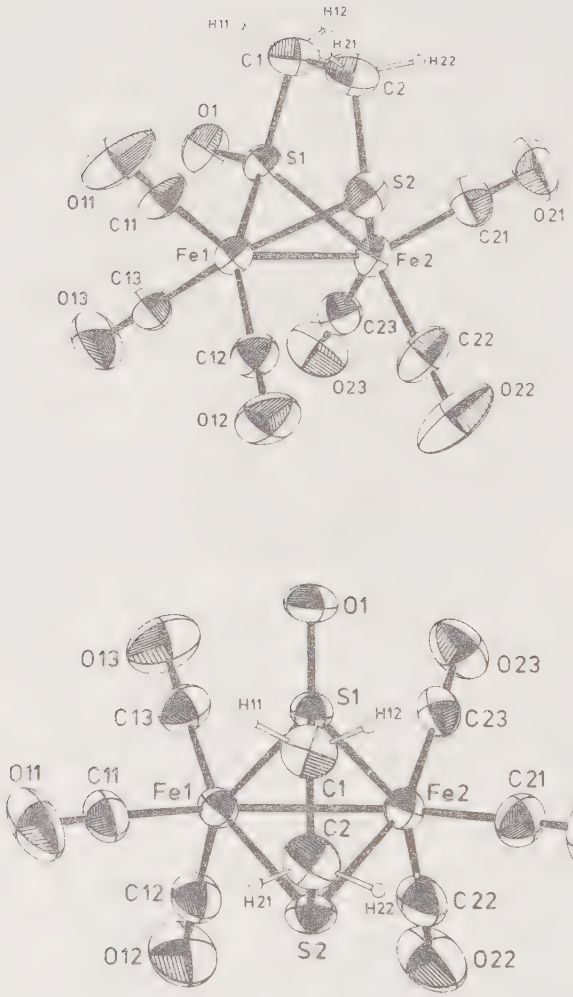


Abbildung 8: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von

$Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6)

Fortsetzung Tabelle 6

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Fe(2)-Fe(1)-S(1)	54.16(3)	S(2)-Fe(2)-C(23)	160.8(1)
Fe(2)-Fe(1)-S(2)	55.55(3)	C(o)-Fe(2)-C(O) [b]	96.3
Fe(2)-Fe((1)-C(11)	148.3(2)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	71.68(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(12)	99.1(1)	Fe(1)-S(1)-O(1)	126.0(1)
Fe(2)-Fe(1)-C(13)	105.3(1)	Fe(1)-S(1)-C(1)	108.4(2)
S(1)-Fe(1)-S(2)	77.23(4)	Fe(2)-S(1)-O(1)	127.1(1)
S(1)-Fe(1)-C(11)	105.1(1)	Fe(2)-S(1)-C(1)	109.7(2)
S(1)-Fe(1)-C(12)	152.8(1)	O(1)-S(1)-C(1)	109.0(2)
s(1)-Fe(1)-C(13)	90.5(1)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	68.7(3)
S(2)-Fe(1)-C(11)	99.7(2)	Fe(1)-S(2)-C(2)	103.7(2)
S(2)-Fe(1).C(12)	91.8(2)	Fe(2)-S(2)-C(2)	103.9(2)
S(2)-Fe(1)-C(13)	160.8(1)	S(1)-C(1)-C(2)	107.5(3)
C(O)-Fe(1)-C(O) [b]	97.2	S(2)-C(2)-C(1)	112.4(3)
Fe(1)-Fe(2)-S(1)	54.16(3)	Fe(1)-C-O [b]	178.5
Fe(1)-Fe(2)-S(2)	55.75(3)	Fe(2)-C-O [b]	178.5
Fe(1)-Fe(2)-C(21)	151.1(1)	S(1)-C(1)-H(11)	108.(3)
Fe(1)-Fe(2)-C(22)	97.9(1)	S(1)-C(1)-H(12)	106.(3)
Fe(1)-Fe(2)-C(23)	105.1(1)	C(2)-C(1)-H(11)	115.(3)
S(1)-Fe(2)-S(2)	77.34(4)	C(2)-C(1)-H(12)	110.(3)
S(1)-Fe(2)-C(21)	107.7(1)	H(11)-C(1)-H(12)	110.(4)
S(1)-Fe(2)-C(22)	151.8(29	S(2)-C(2)-H(21)	106.(3)
S(1)-Fe(2)-C(23)	91.8(2)	S(2)-C(2)-H(22)	96.(3)
S(2)-Fe(2)-C(21)	101.1(1)	C(1)-C(2)-H(21)	109.(3)
S(2)-Fe(2)-C(22)	90.2(1)	C(1)-C(2)-H(22)	112.(3)

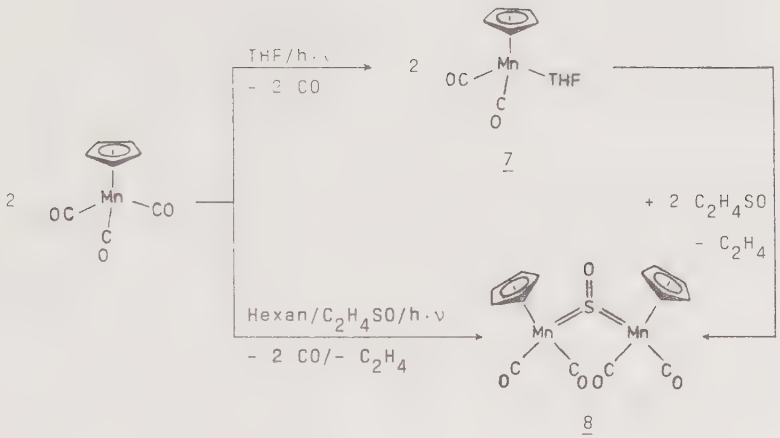
a) bzw. b) vgl. Tab. 5

4. Synthese, Eigenschaften und Struktur von Bis(dicarbonylcyclopentadienylmangan)schwefel und -schwefelmonoxid $[CpMn(CO)_2]_2L$ (L = S, SO)

4.1. Synthese von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ - Thiiran-S-Oxid als SO-Quelle

Seit langem ist bekannt, daß aus $CpMn(CO)_3$ photolytisch leicht CO abgespalten werden kann, was in lewisbasischen Lösungsmitteln zur sehr reaktiven, solvensstabilisierten Zwischenstufe $[CpMn(CO)_2]^*$ (7) führt [88]. Auf diesem Wege ist es beispielsweise möglich, den Schwefeldioxid-Komplex $CpMn(CO)_2SO_2$ darzustellen [89,90].

Diese reaktive Spezies sollte sich in analoger Weise mit Thiiran-S-Oxid als SO-Quelle zu ein- bzw. zweikernigen Komplexen des Typs $[CpMn(CO)_2]_nSO$ (n = 1, 2) umsetzen lassen. Belichtet man nach STROHMEIER et al. [89] eine Lösung von $CpMn(CO)_3$ in THF und versetzt anschließend die tiefrote Lösung (im Dunkeln) mit C_2H_4SO, so färbt sich die Lösung schon nach kurzer Zeit tiefviolett. Daraus läßt sich mit etwa 10% Ausbeute der schon von HÖFLER et al. [13] beschriebene dimere SO-Komplex $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) isolieren. Wird die gleiche Reaktion in einem inerten, nicht lewisbasischen Lösungsmittel wie Hexan durchgeführt, so bildet sich 8 mit 30% Ausbeute (Schema 8). 8 löst sich in allen gängigen Lösungsmitteln, ist in gelöstem Zustand luft- und lichtempfindlicher als im festen [58]. Dabei wird aber nicht - auch nicht bei der gezielten Oxidation mit MCPBA - die Bildung des denkbaren dimeren SO_2-Komplexes $[CpMn(CO)_2]_2SO_2$ beobachtet.



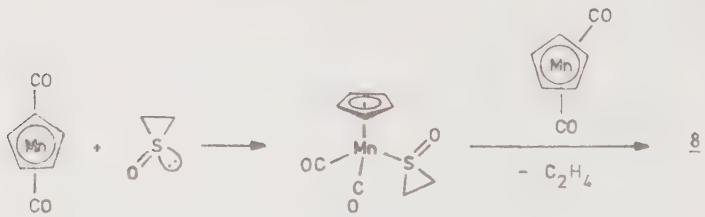
Schema 8

Da Thiiran-S-Oxid erst bei höheren Temperaturen zerfällt, verläuft der Bildungsweg von 8 vermutlich über die primäre Koordination der Lewis-Base Thiiran-S-Oxid an die metallorganische Lewis-Säure $[CpMn(CO)_2]^*$. Dieses Säure-Base-Addukt 9 wird von einem zweiten Molekül 7 angegriffen, wobei sich unter gleichzeitiger Ethenabspaltung der zweikernige SO-Komplex 8 bildet (Schema 9).

Bei den bisherigen Umsetzungen von thermisch labilem C_2H_4SO mit geeignet erscheinenden Komplexfragmenten in der Hitze konnten keine SO-Komplexe erhalten werden. Das Abfangen und Stabilisieren von thermolytisch erzeugtem freiem SO durch Komplexierung an Übergangsmetalle ist demnach auszuschließen. Inzwischen ist der Nachweis der vorgelagerten Koordination von C_2H_4SO an Komplexfragmente bei der Umsetzung von Thiiran-

S-Oxid mit $(PPh_3)_2PtC_2H_4$ gelungen [91], indem der Thiiran-S-Oxid-Komplex $(PPh_3)_2PtS(O)C_2H_4$ als stabiles Produkt isoliert werden konnte. Thiiran-S-Oxid-Koordination wird auch in den Salzen $[Cp(CO)_2FeS(O)C_2H_4]X$ (X = BF_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-) beobachtet [92].

Aufgrund dieser Ergebnisse verläuft die Bildung von SO-Komplexen durch SO-Übertragungsreaktionen mit Hilfe von C_2H_4SO grundsätzlich anders ab als bei der analogen Bildung von Sulfoxiden oder Sulfinen in der organischen Chemie (vgl. Kap. 1.4.). Der erste Reaktionsschritt ist demnach eine elektrophile Addition am S-Atom, der zweite eine nukleophile Substitution am Schwefel des Addukts 9 unter Eliminierung von Ethen (Schema 9). Das $[CpMn(CO)_2]^*$-Fragment 7 kann in der Tat sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil fungieren, da die HOMO- und LUMO-Orbitale sehr eng beisammenliegen [93-95].



7 9 8

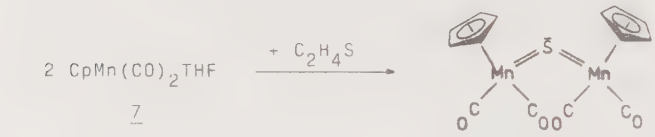
Schema 9

4.2. Synthese und Eigenschaften von $[CpMn(CO)_2]_2S$ - Thiiran als Schwefel-Quelle

Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung von Thiiran-S-Oxid zum SO-Komplex 8 lag der Gedanke nahe, auch Thiiran C_2H_4S gezielt zur Darstellung von Schwefel-Komplexen einzusetzen. Immerhin ist, wie in Kap. 3 beschrieben, der schwefelhaltige Komplex $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ bei der Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit C_2H_4S entstanden; die Neigung zur Clusterbildung im Fe-S-System verhinderte offensichtlich einen kontrollierten Reaktionsablauf in der gewünschten Weise. Das $[CpMn(CO)_2]$-Fragment neigt nicht dazu, im Gegenteil es fungiert als ausgezeichnete Schutzgruppe.

Versetzt man deshalb die tiefrote $CpMn(CO)_2THF$-Lösung bei Raumtemperatur mit Thiiran C_2H_4S, so bildet sich nach einstündigem Rühren der extrem luftempfindliche, in allen gängigen Lösungsmitteln lösliche, intensiv grüne Schwefel-Komplex $[CpMn(CO)_2]_2S$ mit 20% Ausbeute. Der Bildungsweg von $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10) dürfte ähnlich dem von 8 sein. 10 wurde bereits in früheren Arbeiten aus S_8 [96], SR_2 [13], H_2S [97], $S(NR_2)_2$ [13], $S(SiR_3)_2$ [13], $S(SnR_3)_2$ [13] bei der Umsetzung mit 7 oder beim Ansäuern der Salze von $[CpMn(CO)_2SH]^-$ [97] und $[CpMn(CO)_2(NCS)]^-$ [98] dargestellt. Erstere sind Methoden, die allgemein zur Darstellung von Schwefel-Komplexen mit mehr oder weniger guten Ausbeuten verwendet werden [14,98-100]. Im vorliegendem Fall wird zum erstenmal erfolgreich das gespannte Dreiringsystem Thiiran als gezielte Schwefel-Quelle eingesetzt. Im Gegensatz zu den Arbeiten von HERBERHOLD et al. [96,99,100] entsteht nunmehr ausschließlich der zwei-

kernige Monoschwefelkomplex 10. $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10)gehört zu der interessanten Stoffklasse der Verbindungen von ligandenfreien Hauptgruppenelementen, die über Mehrfachbindungen an Übergangsmetallfragmente gebunden sind, eine Chemie, die sich erst in jüngster Zeit wachsenden Interesses erfreut [101-104]. Die Oxidation von 10 mit gereinigter Luft führt nahezu vollständig zum SO-Komplex 8. $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) ist also ebenfalls durch Oxidation von 10 zugänglich.



7 10 (5)

10 8 (6)

Die Schwefelbrücke des Sulfido-Komplexes 10 besitzt somit nukleophilen Charakter und sollte auch zu Additionsreaktionen mit anderen elektrophilen Reagenzien befähigt sein, beispielsweise mit dem homologen Schwefelatom zu $[CpMn(CO)_2]_2S_2$ bzw. mit dem isolobalen Komplexfragment $[CpMn(CO)_2]$ zu $CpMn(CO)_2{}_3S$:

X = S, mn

mn = $CpMn(CO)_2$

Bei der Behandlung von 10 mit Thiiran als Schwefel-Quelle beobachtet man tatsächlich einen deutlichen Farbumschlag nach blaugrün; in Lösung aufgenommene IR-Spektren sind wenig aussagekräftig, nach der Aufarbeitung wurden nur noch Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Auch bei Zugabe einer $CpMn(CO)_2THF$-Lösung zu 10 wird ein Farbumschlag nach grün-braun beobachtet, im IR-Spektrum findet man 6 ν(CO), was mit der analogen Te-Verbindung [100] im Einklang steht; auch hier zersetzt sich bei weiterer Aufarbeitung die gewünschte "Stern"-Verbindung.

4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten

Von beiden Komplexen 8 und 10 wurden Massen-, IR-, ^{1}H-NMR- und UV/VIS-Spektren aufgenommen. Sie belegen zusammen mit den Werten der Elemantaranalyse die Zusammensetzung und Struktur.

Die FD-Massenspektren zeigen die Molekülionen $[M]^+$ bei m/e = 384 für 10 und 400 für 8. Die IR-Spektren von 8 und 10 im 5µ-Bereich (in Hexan) sind kaum voneinander zu unterscheiden (Abb. 8), folglich müssen beide Moleküle in Lösung gleiche Symmetrie besitzen. Die ν(SO) ist bei 1037 cm^{-1} als mittelstarke Bande zu beobachten, während die SMn_2-Valenzschwingungen bei 475 und 454 cm^{-1} für 8 bzw. bei 525 und 497 cm^{-1} für 10 zu erkennen sind.

Bemerkenswert ist ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 8 und 10. Die Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe erscheinen jeweils als Singulett, womit sie in beiden Verbindungen chemisch äquivalent sind. $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) zeigt das ^{1}H-

Abbildung 9: IR-Spektren (in Hexan) von 8 und 10

Signal bei 4.7 ppm, $[CpMn(CO)_2]_2S$ bei 5.4 ppm. Trotz des S-ständigen stark elektronegativen Sauerstoffs beobachtet man im SO-komplex 8 eine Hochfeldverschiebung der Ringprotonen im Vergleich zu 10. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich aus dem Bindungsmodell für das (3z 4e)-System erklären: wie in Kap. 1.3.5. beschrieben müssen die beiden Metalle im SO-Komplex zur π-Rückbindung um das gleiche Orbital konkurrieren. Im Gegensatz dazu stehen den Metallen im teilweise sp-

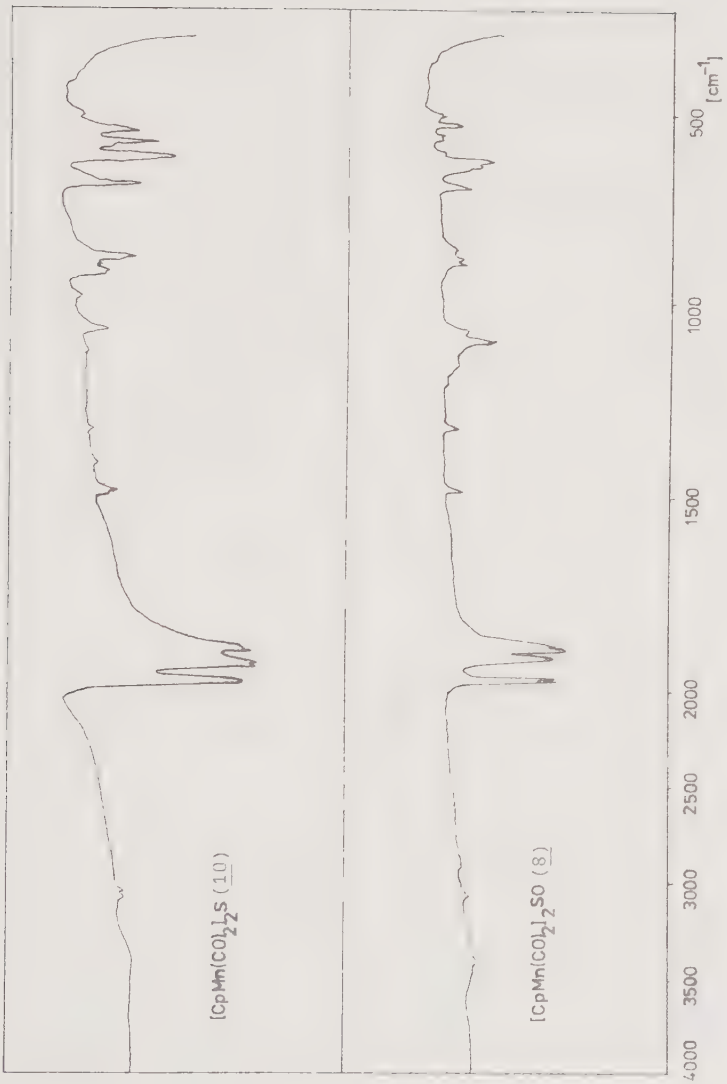


Abbildung 10: IR-Spektrum (in KBr) von 8 und 10

hybridisierten Schwefel von 10 zwei Orbitale zur Ausbildung der π-Akzeptorbindung zur Verfügung; somit sollte der Schwefel auch der bessere π-Akzeptorligand sein. Folglich kann das Cyclopentadienyl-System, das als π-Donor fungiert, in 10 mehr Elektronendichte an die Metalle abgeben als in 8 und die tatsächlich beobachtete Entschirmung verursachen. Diese Vorstellungen werden durch die höherfrequenten Werte der SMn_2-Valenzschwingungen für 10 bestätigt. Auch aus formalen Gründen des Elektronenhaushalts muß das Elektronendefizit des Sextett-Liganden :S: in 10 durch stärkere Mangan-Schwefel dπ-pπ-Rückbindung ausgeglichen werden als im Fall des Oktett-Liganden O=S· in 8. Die Mn-S-Mn-Gruppierung kann daher näherungsweise durch das Modell eines (3z 4e)-Bindungssystems (vgl. Kap. 1.3.5.) beschrieben werden, dem auch die qualitative Deutung der ungewöhnlichen UV/VIS-Spektren zugrundegelegt werden kann (Abb. 10).

Bei 18 450 cm^{-1} für 8 bzw. 16 722 cm^{-1} für 10 tritt in einem Bereich, in dem $CpMn(CO)_2L$-Komplexe keine Absorptionen aufweisen, je eine Absorptionsbande auf; sie läßt sich einem Elektronenübergang vom Grundzustand $^1A_1$ in den ersten angeregten Zustand $^1B_2$ des (3z 4e)-Bindungssystems Mn-S-Mn zuordnen. Dieser Übergang entspricht in Übereinstimmung mit der sehr intensiven Farbe der Komplexe 8 und 10 einem Charge-Transfer von den Manganatomen zu dem verbrückenden Schwefelliganden, da dessen p-Orbital zwar am LUMO- (b_1), nicht aber am HOMO-Orbital (a_2) beteiligt ist [105].

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 8 und 10

Verbindung	IR [cm^{-1}]				^{1}H-NMR[c]	UV/VIS
	ν(CO)[a]	ν(CO)[b]	ν(MnS)[b]	ν(SO)[b]	δ [ppm]	[cm^{-1}]
$[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8)	2019 s	2010 s	475 m	1037 m	4.77 s	18 450[d]
	1965 vs	1995 s	454 m			
	1947 w	1948 s,b				
		1925 vs,b				
		1908 m,sh				
$[CpMn(CO)_2]_2S$(10)	2017 s	2000 s	525 m	--	5.4 s	16 722[e]
	1962 vs	1960 vs	497 m			
	1946 m,b	1950 vs				
		1920 vs				
		1908 s,sh				

a) in Hexan; b) in KBr; c) in $CDCl_3$, s = Singulett; d) in $CHCl_3$; e) in Reflexion, $BaSO_4$ als Weißstandard

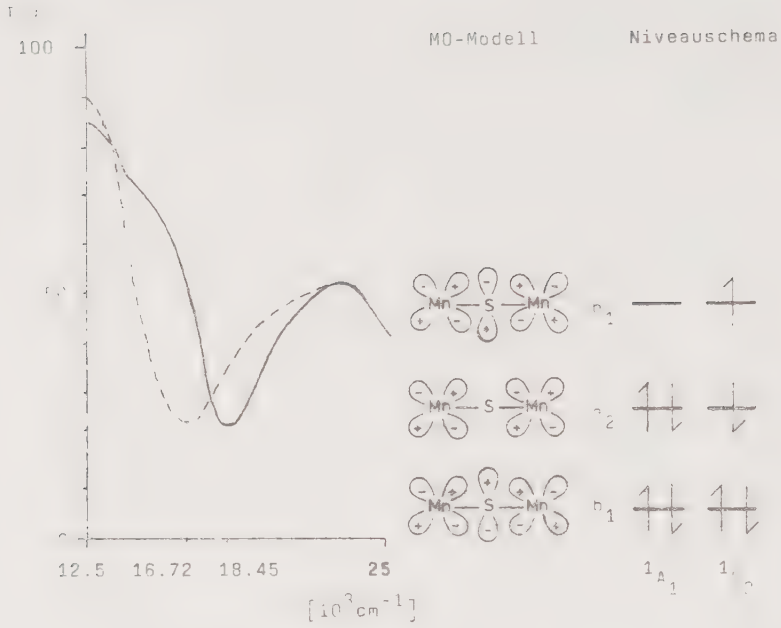


Abbildung 11: Elektronenspektren von 8 und 10
(Konzentrationen: je 0.2 mmol/l; —— 8; --- 10)

4.4. Molekülstruktur von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ [59]

Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse enthält $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) den SO-Liganden als 4e-Donor in symmetrischer Brückenposition, die Mn_2S-Einheit besitzt somit C_{2v}-Symmetrie (Abb. 11). Das S-Atom ist über zwei kurze Bindungen von 212.6(2) bzw. 212.1(2) pm an die beiden Mangan-Atome gebunden, der S–O9-Abstand von 150.4(4) pm ist nur unwesentlich länger als im freien Molekül (vgl. Tab. 7). Die Bindungswinkel

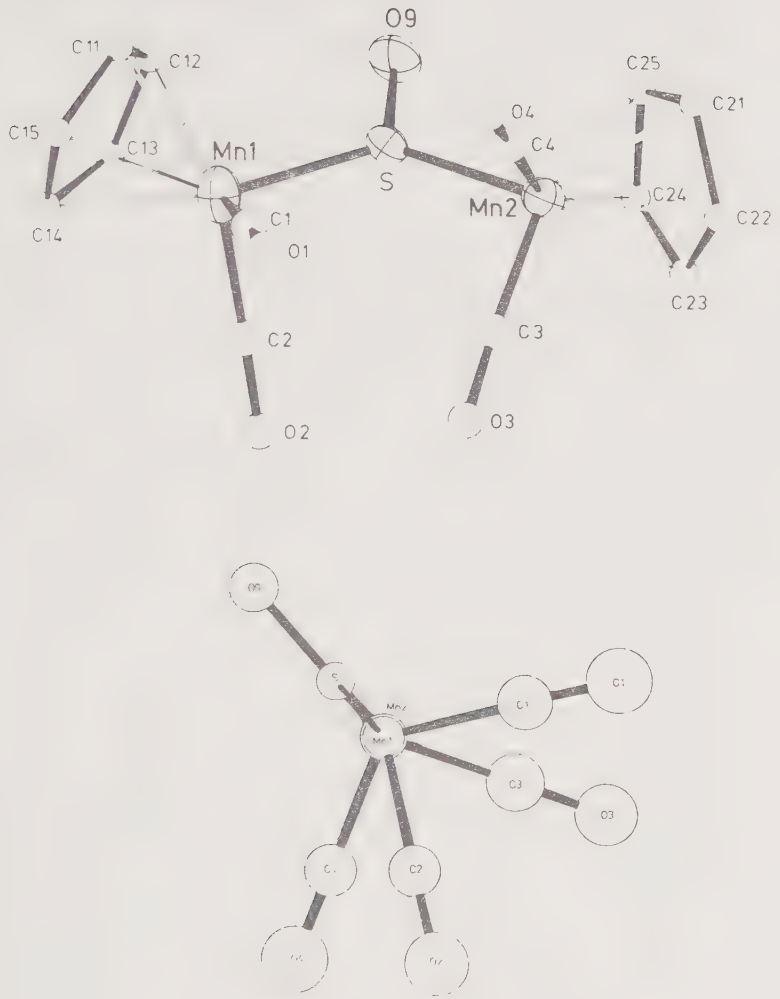


Abbildung 12: Zwei Ansichten der Molekülstruktur von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8)

Mn1-S-Mn2 bzw. Mn1-S-O9 und Mn2-S-O9 betragen 130.78(7)° bzw. 114.4(2)° und 114.8(2)°; damit liegen die vier Atome des zentralen Bindungsgerüstes exakt in einer Ebene. Der große Mn1—Mn2-Abstand von 386.2(1) pm schließt eine Metall-Metall-Wechselwirkung aus [106]. Die paarweise gegeneinander verdrehten CO-Liganden bilden einen Diederwinkel von 34.8°. Aufgrund der trigonal-planaren Anordnung und der MnS-Doppelbindungsanteile ist $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8) nicht wie ursprünglich vermutet [13] als metallorganisches Analogon von organischen Sulfoxiden aufzufassen. Wegen der Isolobal-Beziehung $O \longleftrightarrow CpMn(CO)_2$ ist 8 als Analogon von Schwefeltrioxid (I) (Schema 9) zu betrachten. Da auch im SO_2-Komplex $CpMn(CO)_2SO_2$ (II) der Schwefel trigonal-planare Umgebung besitzt [90], ist 8 das vorläufig letzte Glied der isotypen Reihe der Verbindungen I - IV.

mn = $CpMn(CO)_2$

Schema 9

Tabelle 7: Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 8 (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome[a)]	Abstand	Atome	Abstand
Mn1-S1	212.6(2)	Mn2-C4	179.1(7)
Mn2-S1	212.1(2)	Mn2-C21	214.4(6)
S1-O9	150.4(4)	Mn2-C22	213.8(6)
Mn1-C1	178.3(7)	Mn2-C23	214.5(6)
Mn1-C2	178.6(7)	Mn2-C24	213.8(6)
Mn1-C11	214.9(8)	Mn2-C25	213.3(6)
Mn1-C12	212.2(8)	C1-O1	116.3(7)
Mn1-C13	210.7(8)	C2-O2	115.2(7)
Mn1-C14	212.9(8)	C3-O3	115.5(7)
Mn1-C15	214.5(8)	C4-O4	114.9(7)
Mn2-C3	177.1(7)	Mn1 ... Mn2	386.2(1)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S1-Mn1-(CO)[b)]	94.0	Mn1-S1-O9	114.4(2)
C1-Mn1-C2	89.8(3)	Mn2-S1-O9	114.8(2)
S1-Mn2-(CO)[b)]	93.6	Mn1-C-O[b)]	178.3
C3-Mn2-C4	89.4(3)	Mn2-C-O[b)]	177.5
Mn1-S1-Mn2	130.78(7)	Diederwinkel	34.8

a) Numerierung nach Molekülstruktur von 8 (Abb. 11), b) Mittelwerte

5. Gezielte S-Oxidation des Schwefel-Clusters $Fe_3(CO)_9S_2$ (11) zum SO-Komplex $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (12)

Die Darstellung von $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (12) gelang erstmals den beiden Arbeitsgruppen von MARKO [9] und HUTTNER [10]. Beide Synthesewege sind von komplexer Natur und lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Wegen der leichten Zugänglichkeit des Disulfido-Clusters $Fe_3(CO)_9S_2$ (11) [10,71] und der offensichtlichen Stabilität von 12 sollte die gezielte S-Oxidation von 11 mit Luft (wie in Kap. 4.2.) oder mit speziellen Schwefel-Oxidanzien (wie in Kap. 3.3.) möglich sein.

Tatsächlich gelingt die gewünschte Oxidation zu 12, wenn 11 in Toluol bei 60°C mehrere Tage mit MCPBA gerührt wird [56,107] (Gl.7). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man den orange-roten, in allen Lösungsmitteln löslichen, luftstabilen Komplex 12, der durch die richtige Elementaranalyse sowie massen- und IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde

(7)

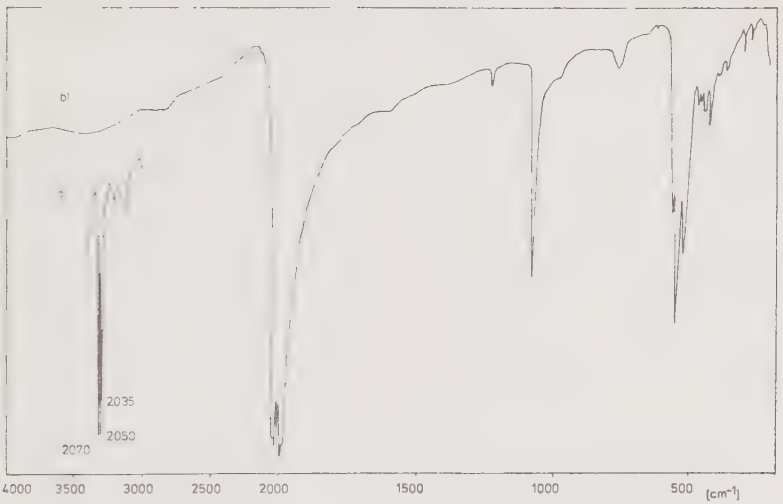


Abbildung 13: IR-Spektrum von 12 in Hexan (a) und KBr (b)

Die weitere Oxidation der zweiten Sulfidobrücke gelingt indessen nicht [56,107]. Dies mag an den besonderen Strukturverhältnissen im SO-Komplex 12 liegen. Immerhin ist mit 272 pm der S–S-Abstand deutlich geringer als die Summe der van der Waals-Radien von Schwefel (185 pm [108]) [9]. Dies läßt - wegen der Radienkontraktion am Schwefel nach der Oxidation - auf eine S-S-Wechselwirkung in 12 schließen. Ebenso sind die Fe–S-Abstände in Richtung der μ_3-SO-Gruppe deutlich geringer als in Richtung der μ_3-S-Brücke. Bei der Oxidation der zweiten Schwefelfunktion in 12 dürfte somit eine S–S-Bindung und damit die Bildung eines S_2O_2-Liganden resultieren. Die beiden Schwefelatome können dann nicht mehr gemeinsam als 8-Elektronendonor fungieren, eine geschlossene Fe_3-Basisfläche wäre

die Folge. Die Spannung in diesem catenan-ähnlichen System wäre mit Sicherheit zu groß, sodaß bei weiterer Oxidation - wie auch beobachtet - Zersetzung eintritt.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Oxidationen an Komplexen mit verbrückenden S_2-Einheiten zeigen, daß eine vollständige Oxidation der Schwefelfunktionen nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu gelang es SCHMID et al. [12] und RITTER [32] den η^2-S_2-Komplex $[(triphos)_2IrS_2]^+$ vollständig zum S_2O_2-Komplex $[(triphos)_2IrS_2O_2]^+$ zu oxidieren; ebenso oxidierte die Arbeitsgruppe von HERBERHOLD die η^2-S_2-Komplexe $Cp^*Mn(CO)_2S_2$ und $CpRe(CO)_2S_2$ zu den jeweiligen η^2-S_2O- bzw. η^2-S_2O_2-Komplexen [99,109,110], wobei $CpRe(CO)_2S_2O_2$ unter Abgabe von Sauerstoff schnell wieder in den S_2O-Komplex übergeht [110]. Die geringe Änderung der S–S-Bindungsabstände (Tab. 9) in den erwähnten Komplexen legt nahe, daß die Ligandenfunktion der S_2-Einheit bei der Oxidation sich nicht verändert hat. Anders sind die Verhältnisse in den Komplexen 4, 5 und 12, in denen bei der vollständigen S-Oxidation die Disulfido-Gruppe ihre Ligandenfunktion verändert, was offensichtlich nicht vom Cluster-Gerüst ausgeglichen werden kann.

Tabelle 8: S–S-Abstände einiger S_2- bzw. S_2O_n-Komplexe ($n = 1, 2$)

S_2-Komplex	S–S-Abst. [pm]	S_2O_n-Komplex	S–S-Abst. [pm]
$[(triphos)_2IrS_2]^+$	206.6 [32]	$[(triphos)_2IrS_2O_2]^+$	204.1 [32]
$Cp^*Mn(CO)_2S_2$	200.0 a)	$Cp^*Mn(CO)_2S_2O$	201.3 [109]
$CpRe(CO)_2S_2$	199.6 [99]	$CpRe(CO)_2S_2O$	200.0 a)
$Fe_2(CO)_6S_2$	201.0 [77]	---	
$Fe_3(CO)_9S_2$	286.3 [111]	$Fe_3(CO)_9S(SO)$	272 [9]

a) abgeschätzt [110]

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Umsetzungen wurden soweit nicht anders vermerkt, in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden [112] getrocknet und Ar-gesättigt. THF und Diethylether wurden jeweils frisch über NaH destilliert. Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde ausgeheiztes Kieselgel der Firma Merck-Schuchardt & Co (0.06 - 0.2 mm), als Dünnschichtchromatographieplatten auf Aluminiumfolie aufgetragenes Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (254 nm) verwendet. Zur Belichtung wurde eine Hg-Hochdrucktauchlampe "TQ 150 Hanau" verwendet; als Reaktionsgefäß diente ein modifiziertes Schlenkgefaß mit N_2-Ansatz, Fritte mit Ablaßhahn und Kühlmantel.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Komplexe $Fe_3(CO)_{12}$ [113], $Fe_2(CO)_6S_2$ [14], $RhCl(PPh_3)_3$ [114] und $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ [115] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt. Für die Synthese von $Fe_3(CO)_9S_2$ wurden die bekannten Vorschriften von HIEBER [14] und HÜTTNER [10] modifiziert und verbessert (vgl. Kap. 7.1.). $CpMn(CO)_3$ wurde nach bekannter Hochdrucksynthese hergestellt und durch Sublimation gereinigt [116].

Thiiran-S-Oxid wurde aus Thiiran durch Oxidation mit MCPBA hergestellt [117]. Thiiran und MCPBA wurden von den Firmen Merck, Fluka, und Janssen käuflich erworben. Nur zur Darstellung von 4 und 10 wurde Thiiran durch Destillation gereinigt und Ar-gesättigt.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, ermittelt. Zur Bestimmung der Schwefel- und Halogenwerte wurde nach SCHÖNIGER [118] aufgeschlossen; für die Schwefelbestimmung wurde als Titrationsmittel $Ba(ClO_4)_2$ (Indikator Thorin) verwendet [119], Chlor titriert man mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon [120].

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Perkin-Elmer 598 mit Datenstation 3600. UV/VIS: Beckmann DK 2A. Massenspektren: Varian MAT 711 A (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß bzw. FD-Methode, 8 kV). ^{1}H-, ^{13}C-$\{^{1}H\}$-, ^{31}P-NMR: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80, 20.115 und 32.391 MHz, int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85% H_3PO_4). Kristallstrukturbestimmungen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius (monochromatische Mo-Kα-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60-Rechner.

2. Umsetzung von $RhCl(PPh_3)_3$ mit Thiiran-S-Oxid

Die Reaktion wurde mehrmals durchgeführt, wobei zwar vor der Aufarbeitung immer gleiche IR-Spektren erhalten wurden, womit jeweils ähnliche Reaktionsverläufe angenommen werden können. Nach der Aufarbeitung konnten jedoch keine übereinstimmenden Elementaranalysen, ^{31}P-NMR- und MS(FD)-Spektren erhalten werden.

496 mg (0.4 mmol) Rhodium-Komplex werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf 40°C erhitzt. Zu dieser Lösung wird 60.8 mg (0.8 mmol) in 15-20 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 2.5 h langsam zugetropft; die Lösung verfärbt sich von rot-braun nach dunkelbraun. Danach wird noch eine 1/2 h bei 40°C weitergerührt, die Lösung wird dann auf 5-10 ml eingeengt und mit 30 ml PE 60/90 versetzt. Der ausfallende hellbraune Niederschlag (Ausgangsprodukt) wird abgefrittet, das Filtrat auf die Hälfte eingeengt und der ausfallende schwarz-braune Niederschlag erneut abgefrittet. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein hellbrauner Rückstand zurück. Beim gemeinsamen Umkritallisieren der letzten beiden Fraktionen mit CH_2Cl_2/PE 60/90 (1:3) fällt eine gelb-braune Substanz aus. Ausbeute: 87 mg, Smp. 170°C (Zers.)

gef.: 55.1 C 4.5±0.5 H 12.5±6 S 6.3±2 Cl

MS(FD): m/e = 572, ^{31}P-NMR: 45.52 ppm (m), 68.8 ppm und 23.18 ppm, 57 ppm.

3. Umsetzung von $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (3) mit Thiiran-S-Oxid

Zu einer Lösung von 345 mg (0.5 mmol) 3 in 50 ml Benzol werden langsam unter Rühren 76 mg (1 mmol) C_2H_4SO in 10 ml Ether zugetropft. Die Lösung wird bei 60°C ständig gerührt, wobei sie sich langsam von gelb nach braun-orange verfärbt und ein brauner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abgefrittet und dann in $CHCl_3$ gelöst. Die Lösung wird säulenchromatographisch (Kieselgel/$CHCl_3$, 20x2.5 cm) aufgearbeitet, wobei man zunächst eine gelbe Fraktion (Ausgangsverbindung) findet. Mit einem 1:1 Gemisch von $CHCl_3$/THF erhält man zwei weitere Fraktionen, wobei nur die erste rot-braune eine Carbonylverbindung ist. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein rot-braunes Pulver. Ausbeute: 102 mg, Smp. 200-205°C (Zers.). gef.: 55 C 4.2 H 5.1 S 13.1 Cl, MS(FD): m/e = 857

4. Darstellung von $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ (4)

a) aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4SO: Eine Lösung von 2014 mg (4 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ und 1216 (16 mmol) C_2H_4SO in 100 ml THF wird unter kräftigem Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Unlösliche Bestandteile werden abgefrittet. Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Hexan) wird auf eventuell vorhandenes Ausgangsprodukt getestet (R_f = 0.9 $Fe_3(CO)_{12}$; R_f = 0.29 4), das nach dem Einengen des tiefroten Filtrats zur Trockene über eine kurze Säule (Kieselgel/Hexan; 10x2.5 cm) abgetrennt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen (orange-) rote Kristalle an. Ausbeute 616 mg ≙ 62.1%, Smp. 57°C

$C_8H_4Fe_2O_6S_2$ (372)

Ber.: C 25.81 H 1.08 S 17.20

Gef.: C 25.88 H 0.90 S 18.64

b) aus $Fe_3(CO)_{12}$ und C_2H_4S: Eine Lösung von 2014 mg (8 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ und 960 mg (16 mmol) C_2H_4S in 100 ml THF wird unter kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 1 h wird der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch überprüft (Hexan). Beim Auftreten des roten, bei längerer Reaktionszeit ebenfalls entstehenden $Fe_3(CO)_9S_2$ (R_f = 0.6) wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Abtrennen von unlöslichen Bestandteilen wird gegebenenfalls über eine Säule (Kieselgel/Hexan, 30x2.5 cm) $Fe_3(CO)_9S_2$ entfernt. Ausbeute 846.18 mg ≙ 85.3%.

Gef.: C 25.87 H 1.21 S 16.91

c) aus $Fe_2(CO)_6S_2$ (5) und Ethen: Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1032 mg (3 mmol) 5 in 150 ml THF wird 3 h in einer Photolyseapparatur belichtet, wobei ständig ein schwacher Ethen-Strom durchgeleitet wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter b) beschrieben. Ausbeute 725.4 mg ≙ 65% .

Gef.: C 25.67 H 1.01 S 17.85

5. Darstellung von $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ (6)

Einer Lösung von 744 mg (2 mmol) 4 in 50 ml Toluol werden 50 ml einer 0.08 molaren MCPBA-Lösung in Toluol zugegeben. Danach wird 2 h unter kräftigem Rühren (unter Rückfluß) auf 80-100°C erhitzt, wobei sich die Lösung allmählich von rotbraun nach gelb aufhellt. Die Reaktion wird dünnschicht-

chromatographisch verfolgt ($CHCl_3$; R_f = 0.85 4, R_f = 0.25 6): verändert sich die Menge von 4 nicht mehr, dann wird die Reaktion abgebrochen. Ein weiterer Zusatz von MCPBA ist nicht ratsam, da sich die entstehende MCBA später kaum mehr abtrennen läßt. Eine höhere Reaktionstemperatur sollte ebenfalls vermieden werden, da sonst sehr schnell ein unlöslicher Rückstand gebildet wird und die Ausbeute von 6 sich drastisch verringert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird getrocknetes NH_3 in die Lösung eingeleitet und der Großteil der entstandenen MCBA als grau gefärbtes Ammoniumsalz ausgefällt. Der Niederschlag wird über Seesand abgefrittet, das Filtrat auf etwa 5 ml eingeengt. Noch vorhandenes Ausgangsprodukt und MCBA werden säulenchromatographisch (Kieselgel/$CHCl_3$; 40x3.0 cm) abgetrennt. Die Aufarbeitung von 6 kann an Luft erfolgen, jedoch ist es notwendig, absolut trockenes $CHCl_3$ zu verwenden, da die Abtrennung von MCBA bei erhöhter Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase nicht mehr möglich ist. Die letzte gelbe Phase wird dünnschichtchromatographisch (s.o.) auf MCBA-Rückstände geprüft (R_f = 0.3-0.4 (UV) MCBA). Gegebenenfalls wird die Trennung über die Säule wie beschrieben wiederholt. Ausbeute 135.8 mg ≙ 35%. Smp. 87°C.

$C_8H_4Fe_2O_7S_2$ (388)

Ber.: C 24.74 H 1.03 S 16.49

Gef.: C 24.29 H 1.69 S 17.15

6. Darstellung von $[CpMn(CO)_2]_2SO$ (8)

a) Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) $CpMn(CO)_3$ und 304 mg (4mmol) C_2H_4SO in 250 ml PE 60/90 wird 40 min. in einer Photolyseapparatur bestrahlt, wobei die Farbe von gelb nach tiefviolett umschlägt. Die unlöslichen Bestandteile werden abgefrittet, das Filtrat bis zur Trockene eingeengt. Eventuell vorhandenes Ausgangsprodukt (DC, $CHCl_3$: R_f = 0.8, gelb-braun: $CpMn(CO)_3$) wird mit einer kurzen Säule (Kieselgel/$CHCl_3$, 5x3 cm) abgetrennt. 8 wird anschließend mit THF eluiert. Nach der Umkristallisation aus Petrolether erhält man analysenreine, violette (schwarze) Kristalle von 8. Ausbeute 81 mg ≙ 20.15%, Smp. 142°C (Zers.).

$C_{14}H_{10}MnO_5S$ (400)

Ber.: C 42.00 H 2.50 S 8.00

Gef.: C 42.09 H 2.48 S 9.53

b) Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) $CpMn(CO)_3$ in 150 ml THF wird bei -10°C in einer Photolyseapparatur 2h belichtet. Die tiefrote Lösung wird von den unlöslichen Rückständen befreit, mit 304 mg (4 mmol) C_2H_4SO versetzt und 2 h in der Dunkelheit gerührt. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Ausbeute 60 mg ≙ 15%.

Gef.: C 41.93 H 2.46 S 8.67

c) In eine Lösung von 192 mg (0.5 mmol) $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10) wird 1/2 h ein schwacher, über $CaCl_2$ getrockneter Druckluftstrom eingeleitet. Danach werden unlösliche Rückstände abgefrittet und das Lösungsmittel bis zur Trockene abgezogen, 8 fällt analysenrein an. Ausbeute 190.8 mg ≙ 95,4%.

Gef.: C 42.12 H 2.56 S 10.10

7. Darstellung von $[CpMn(CO)_2]_2S$ (10)

Eine Lösung von 814 mg (4 mmol) $CpMn(CO)_3$ wird bei -10°C in einer Photolyseapparatur 2 h belichtet. Die tiefrote Lösung wird von unlöslichen Rückständen befreit, mit 240 mg (4 mmol) C_2H_4S versetzt und 2-3 h gerührt, wobei die Lösung allmählich nach tiefgrün umschlägt. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockene abgezogen, der Rückstand mit wenig $CHCl_3$ aufgenommen und auf einer auf 0°C gekühlten Säule (Kieselgel/$CHCl_3$; 40x3 cm) aufgetragen. Als erste Zone wird das braun-gelb erscheinende Ausgangsprodukt eluiert, dem dichtauf das tiefgrüne Produkt 10 folgt. Umkristallisation in $CHCl_3$ ergeben analysenreine dunkelgrüne (schwarze) Kristalle. Ausbeute 112.8 mg ≙ 14.6%, Smp. 117.°C (Zers.).

$C_{14}H_{10}MnO_4S$ (384)

Ber.: C 43.57 H 2.6 S 8.33

Gef.: C 43.64 H 2.43 S 8.14

8. Oxidation von $Fe_3(CO)_9S_2$ zu $Fe_3(CO)_9S(SO)$

8.1. Verbesserte Darstellung von $Fe_3(CO)_9S_2$ (11)

2.0 g (4 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ werden in 100 ml THF gelöst und mit 2.13 (8 mmol) Ph_3CSH versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Siedetemperatur ca. 2 h gerührt, wobei die Farbe von dunkelgrün nach dunkelrot umschlägt. Sobald sich ein Metallspiegel zu bilden beginnt, wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der Rückstand wird auf eine Säule (Kieselgel/Hexan, 25x2.5 cm) aufgetragen; als erste Fraktion wird tiefrotes 11 eluiert, dem dichtauf als

zweite Fraktion noch vorhandenes $Fe_3(CO)_{12}$ folgt. Die Aufarbeitung kann an Luft vorgenommen werden. Ausbeute 1.5 g ≙ 77.72%, Smp. 114°C.

$C_{12}O_{12}Fe_3$ (504)

Ber.: C 28.35 S 13.22

Gef.: C 28.10 S 12.58

8.2. Darstellung von $Fe_3(CO)_9S(SO)$ (12)

Eine Lösung von 740 mg (1.52 mmol) 11 in 50 ml Toluol wird mit 524 mg (3.04 mmol) MCPBA bei 60°C kräftig gerührt und dann auf 5 ml eingeengt. Die Lösung wird auf eine Säule (Kieselgel/Toluol; 25x2.5 cm) aufgetragen; als 1. Fraktion wird das Ausgangsprodukt 11 eluiert, als zweite das orangerote Produkt 12. Ausbeute 112 mg ≙ 15%, Smp. 120°C (Zers.).

$C_9O_{10}S_2Fe_3$ (500)

Ber.: C 21.63 S 12.25

Gef.: C 22.05 S 12.83

9. Kristallstrukturbestimmung von 4, 6 und 8

Die Kristalle der Verbindungen konnten nach der oben beschriebenen Reinigung durch Umkristallisation in Petrolether 60/90 (4, 8) und Toluol (6) erhalten werden. Die Kristall- und Meßdaten sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Kristall- und Meßdaten von 4, 6 und 8 [121]

		4	6 [122]	8
Formel		$C_8H_4Fe_2O_8S_2$	$C_8H_4Fe_2O_8S_2$	$C_{11}H_{10}Mn_2O_{11}$
Molmasse		371.936	371.936	444.1[illegible]
Kristallsystem		triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a =	917.7(3) pm	878.6(3) pm	1403.3(2) pm
	b =	1586.1(3) pm	832.9(3) pm	1081.3(4) pm
	c =	890.6(2) pm	1813.0(5) pm	2044.8(4) pm
	α =	94.93(3)°	90°	90°
	β =	91.33(3)°	90.17(3)°	100.8[illegible](4)°
	γ =	85.77(2)°	90°	90°
Zellvolumen	V =	$1287.8 \cdot 10^6$ pm^3	$1326.6 \cdot 10^6$ pm^3	$3047.5 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	Z =	4	4	8
Dichte	d_{ber} =	1.918 g/cm^3	1.94[illegible] g/cm^3	1.7[illegible]4 g/cm^3
Zahl der unabhängigen Reflexe (mit I > 3σI)		2857	2148	2265

Fortsetzung Tabelle 9

	4	6	8
Verfeinerte Parameter	358	189	298
Meßtemperatur	193 K	298 K	193 K
Meßbereich $\Theta_{max.}$	23°	28°	24°
Scan	ω/Θ	ω/Θ	ω/Θ
Absorptionskorrektur	emprisch	empirisch	empirisch
R_1	0.025	0.028	0.053
R_2	0.026	0.031	0.056

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik; D7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 51264 (4) und CSD 51128 (8), der Autoren und der Zeitschriftenzitate angefordert werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S S

1) D.Gosh, W. Furey (jr.); S.O´Donell, C.D. Stout; J. Biol. Chem. 256 (1981) 4185
A. Müller, W.Hellmann, H. Bögge, R. Jostes, M. Römer, U. Schimanski; Angew. Chem. Suppl. 1982, 1757; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 860

2) P.W. Schenk, R.Steudel; in G. Nickels (Herausg.): "Inorganic Sulphur Chemistry", S. 467 ff, Verlag Elsevier, Amsterdam 1968

3) P.R. Kucas, G.J. Ryan, D.C. Moody, P.G. Eller; Struct. Bonding 46 (1981) 47

4) W. Hieber, A. Wirsching; Z. Anorg. Allg. Chem. 245 (1940) 35

5) Autorenkollektiv; Organikum, 14. Aufl., S. 214 und 467, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975

6) K.-J. Jens, Dissertation, Universität Hamburg 1983

7) E. Weiss, K.-J. Jens; Acta Cryst. im Erscheinen

8) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser; unveröffentl. Ergebnisse

9) L. Marko, B. Marko-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp; Angew. Chem. 92 (1980) 225; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 226

10) A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner; J. Organomet. Chem. 234 (1982) 337

11) I.-P. Lorenz, W. Hiller, M. Conrad; Z. Naturforsch. 40b (1985) 1383

12) G. Schmid, G. Ritter, T. Debaerdemaker; Chem. Ber. 108 (1975) 3008
G. Schmid, G. Ritter; Angew. Chem. 87 (1975) 673; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 645

13) M. Höfler, A. Baitz; Chem. Ber. 109 (1976) 3147

14) W. Hieber, J. Gruber; Z. Anorg. Allg. Chem. 296 (1958) 91

15) G.E. Hartzell, J.N. Paige; J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2616

16) G.E. Hartzell, J.N. Paige; J. Org. Chem. 32 (1967) 459

17) S. Saito; Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (1969) 667

18) W.H. Breckenridge; T.A. Miller; J. Chem. Phys. 56 (1972) 465

19) E. Tiemann, J. Hoeft, F.J. Lovas, D.R. Johnson; J. Chem. Phys. 60 (1974) 5001

20) F.J. Lovas, E. Tiemann, D.R. Johnson; J. Chem. Phys. 60 (1974) 5005

21) T. Ishiwata, J. Tanaka; J. Phys. Chem. 84 (1980) 119

22) E. Tiemann; J. Mol. Spectrosc. 91 (1982) 60

23) R.M. Dodson, R.F. Sauers; Chem. Comm. 1967, 1189

24) G. Maccagnani; Invit. Lect. 9th Int. Symp. on Organic Sulfur Chemistry 1980, S. 123, herausgeg. von R.Kh. Freidlina, A.E. Skorowa; Pergamon Press, Oxford 1981

25) B. Zwanenburg; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 101 (1982) 1

26) K.S. Arulsamy, K.K. Pandey, U.C. Agarwala; Inorg. Chim. Acta 54 (1981) L51

27) W.A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka; Angew. Chem. 96 (1984) 187; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 806

28) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), S. 40, Springer Verlag, Berlin 1980

29) A. Carrington, D.H. Levy, T.A. Miller; Proc. Roy. Soc. (London) A 198 (1967) 340

30) R. Colin; Can. J. Phys. 47 (1969) 979

31) a) A. Rauk, J.G. Cszmadia; Can. J. Phys. 46 (1968) 1205

b) R.J. Olcott; J. Chem. Ed. 49 (1972) 625

c) W.J. Wednejew, L.W. Gurwitsch, W.H. Kondratjew, W.A. Medwedjew, E.R. Frankewitsch; "Energien chemischer Bindungen, Ionenpotentiale und Elektronenaffinitäten", S. 11-24, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

32) G. Ritter; Dissertation, Universität Marburg 1975

33) R.J. Donovan, D. Husain, D.T. Jackson; J. Chem. Soc. Trans. Faraday 65 (1969) 2930

34) C.A. Coulson, F.A. Gianturco; J. Chem. Soc. A 1968, 1618

35) R. Colin; Can. J. Phys. 46 (1968) 1539

36) S.V.J. Lakshman, T.V. Ramakrishna Rao, G.T. Naidu; Ind. J. Pure Appl. Phys. 15 (1977) 834

37) G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules", S. 559, 2 nd Ed., Van Nostrand Comp., New York

38) E. Tiemann; J. Mol. Spectrosc. 51 (1974) 316

39) R. Steudel; unveröffentl. Ergebnisse

40) K. Kawaguchi, C. Yamada, E. Hirotu; J. Chem. Phys. 71 (1979) 3338

41) R.A. Bennett; Dissertation, University of Colorado 1972, Diss. Abstr. Intern. B 34 (1973) 804

42) D. Abadie; Ann. Phys. (Paris) 5 (1970) 227

43) berechnet nach loc. cit. 28, S. 50

44) M.A.A. Clyne, C.J. Halstead, B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A 295 (1966) 355

45) J.T. Herron, R.E. Huie; Chem. Phys. Letts. 76 (1980) 322

46) P.W. Schenk, R. Steudel; Angew. Chem. 77 (1965) 437; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4 (1965) 402

47) N. Jonathan, A. Morris, N. Okuda, D.J. Smith; Chem. Phys. Letts. 13 (1974) 639

48) E.W. Thulstrup, Y. Oehrn; J. Chem. Phys. 57 (1972) 3176

49) D. Sellmann; Angew. Chem. 86 (1974) 692; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 (1974) 639

50) N. Jonathan, D.J. Smith, K.J. Ross; Chem. Phys. Letts. 9 (1971) 217

51) J.S. Griffith; Proc. Roy. Soc. A 235 (1956) 23

52) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, 1074

53) R.J. Gillespie; Angew. Chem. 79 (1967) 885; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6 (1967) 819

54) D.H. Williams, J. Fleming; "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", 3. Aufl., S. 51, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975

55) berechnet nach Angaben aus loc. cit. 9)

56) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser; Z. Naturforsch. 39b (1984) 403

57) R. Hoffmann; Angew. Chem. 94 (1982) 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 711

58) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser; " Fixation of Sulfur Monoxide by Coordination to Transition Metals", XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Wien 1985, S. 538

59) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug; Angew. Chem. 97 (1985) 237; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 228

60) I.-P. Lorenz; unveröffentl. Ergebnisse

61) G. Herzberg; "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", S. 276, D. van Nostrand Co.,Inc., Princeton, N.J. 1966

62) S. Saito; Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (1969) 663

63) W.A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka; Z. Naturforsch. 40b (1985) 1264

64) J.A. Osborn, F.H. Jardin, J.F. Young, G. Wilkinson; J. Chem. Soc. A 1966, 1711

65) F.A. Cotton, G. Wilkinson; "Anorganische Chemie", 4. Aufl., Kap. 22 G und 30, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1982

66) M.C. Baird, G. Wilkinson; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966, 267

67) D.F. Steele, T.A. Stephenson; J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1972, 2161

68) G. Pausewang, R. Schmidt; Z. Anorg. Allg. Chem. 523 (1985) 213

69) J. Messelhäuser, I.-P. Lorenz, K. Haug, W. Hiller; Z. Naturforsch. 40b (1985) 1064

70) J. Messelhäuser, J. Kull, I.-P. Lorenz; "Multiple Reactivity of Thiirane C_2H_4S and Thiirane-S-Oxide C_2H_4SO with Transition Metal Complexes", XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Wien 1985, S. 75

71) J. Messelhäuser; unveröffentl. Ergebnisse

72) D. Seyferth, H.P. Withers; Organometallics 1 (1982) 1294

73) R.B. King, M.B. Bisnette; Inorg. Chem. 4 (1965) 1663

74) H. Nöth, U. Schuchardt; Z. Anorg. Allg. Chem. 418 (1975) 97

75) D. Seyferth, R.S. Henderson, C.C. Song; Organometallics 1 (1982) 125

76) A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner; Z. Naturforsch. 37b (1982) 1430

77) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Ergänzungsband C1 (Eisen-organische Verbindungen), S. 74 ff. Springer Verlag, Berlin 1979

78) E.E. Reich; "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. 1, S. 377, Chemical Publishing Co., New York 1960

79) R.L. De, D. Wolters, H. Vahrenkamp; Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingesandt

80) K. Textor; geplante Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1986

81) a) C.P. Sloan, J.H. Krueger; Inorg. Chem. 14 (1975) 1481
b) L.S. Dollimore, R.D. Gillard; J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1975, 369

82) loc. cit. 5), S. 606

83) L.J. Bellamy; "The Infrared Spectra of Complex Molecules", S. 404 ff, Verlag Chapman and Hall, London 1975

84) a) E. Röttinger, H. Vahrenkamp; J. Organomet. Chem. 213 (1981) 1
b) H. Vahrenkamp, D. Wolters: Angew. Chem. 95 (1983) 154; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1983) 154
c) R.L. De, H. Vahrenkamp; Angew. Chem. 96 (1984) 961, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 983

85) C.H. Wei, L.F. Dahl; Inorg. Chem. 4 (1965) 1

86) L.L. Nelson, F.Y.K. Lo, D. Rae, L.F. Dahl; J. Organomet. Chem. 225 (1982) 309

87) G.N. Schrauzer, V.P. Mayweg, H.W. Finck, W. Heinrich; J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4604

88) W. Strohmeier; Angew. Chem. 76 (1964) 873; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3 (1964) 730

89) W. Strohmeier, J.F. Guttenberger; Chem Ber. 97 (1964) 1871

90) C. Barbeau, R.J. Dubey; Can. J. Chem. 51 (1973) 3684

91) J. Kull; Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1985

92) A. Spiesberger; Diplomarbeit, Universität Tübingen 1985

93) K.G. Caulton; Coord. Chem. Rev. 38 (1981) 1

94) P. Hofmann; Angew. Chem. 89 (1977) 551; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 536

95) I.S. Butler, T. Sawai; Inorg. Chem. 14 (1975) 2703

96) M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert; Z. Naturforsch 35b (1980) 1281

97) W. Bathelt; Dissertation, Technische Universität München 1970

98) R.J.J. Schneider; Dissertation, Technische Universität München 1968

99) M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt; Angew. Chem. 95 (1983) 1028; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 1000

100) M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razzavi, H. Schöllhorn, W.A. Herrmann, C. Hecht; J. Organomet. Chem., im Erscheinen

101) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer; Angew. Chem. Suppl. 1 (1983) 10

102) J.D. Korb, I. Bernal, B. Herlein, R. Serrano, W.A. Herrmann; Chem. Ber. 118 (1985) 340

103) W.A. Herrmann, C. Hecht, M.L. Ziegler, B. Balbach; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 686

104) W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler, Th. Zahn; J. Organomet. 295 (1985) 175

105) G. Huttner, F. von Seyerl, M. Masili, H.-G. Schmid; Angew. Chem. 87 (1975) 455; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 434

106) a) J. Bernal, M. Creswick, W.A. Herrmann; Z. Naturforsch. 34b (1979) 1353

b) W.A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn, M.L. Ziegler; Angew. Chem. 96 (1984) 802; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 812

107) J.E. Hoots, D.A. Lesch, T.B. Rauchfuß; Inorg. Chem. 23 (1984) 3130

108) Handbook of Chemistry and Physics, 56th Ed., D-178, CRC Press, Cleveland 1975/1976

109) M. Herberhold, B. Schmidkonz, M.L. Ziegler, Th. Zahn; Angew. Chem. 97 (1985) 517; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985)

110) B. Schmidkonz; pers. Mitteilung

111) C.H. Wei, L.F. Dahl; Inorg Chem. 4 (1965) 493

112) loc. cit. 5, Kap. F

113) G. Brauer (Herausg.); "Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie", Band II, S. 1828, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1981

114) loc. cit. 113, S. 2010

115) J.A. Osborn, G. Wilkinson, J.J. Mrowca; Inorg. Synth. 4 (1967) 67

116) R.B. King; "Organometallic Synthesis", Vol. I, S. 111, Academic Press, New York 1965

117) K.Kondo, A. Negishi; Tetrahedr. 27 (1971) 4821

118) W. Schöniger; Mikrochim. Acta 1955, 1230, ibid. 1956, 869

119) E. Wagner; Mikrochim. Act. 1957, 19

120) A. Dirschel, F. Erne; Mikrochim. Act. 1961, 866

121) Structure Determination Package, SDP, B.A. Frenz, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft

122) I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, M. Conrad; J. Organomet., in Vorbereitung

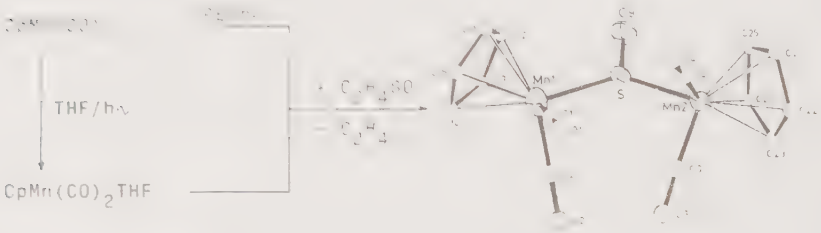
ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung von SO-Komplexen ist wegen der extremen Instabilität von Schwefelmonoxid durch eine direkte Umsetzung mit substitutionslabilen Übergangsmetallkomplexen nicht möglich; deshalb wurden die folgenden indirekten Methoden gewählt:

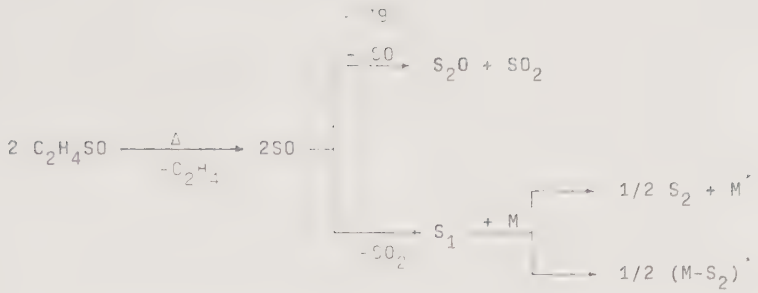
1) SO-Übertragungsreaktion mit Thiiran-S-Oxid

2) S-Oxidation von Sulfido-Komplexen

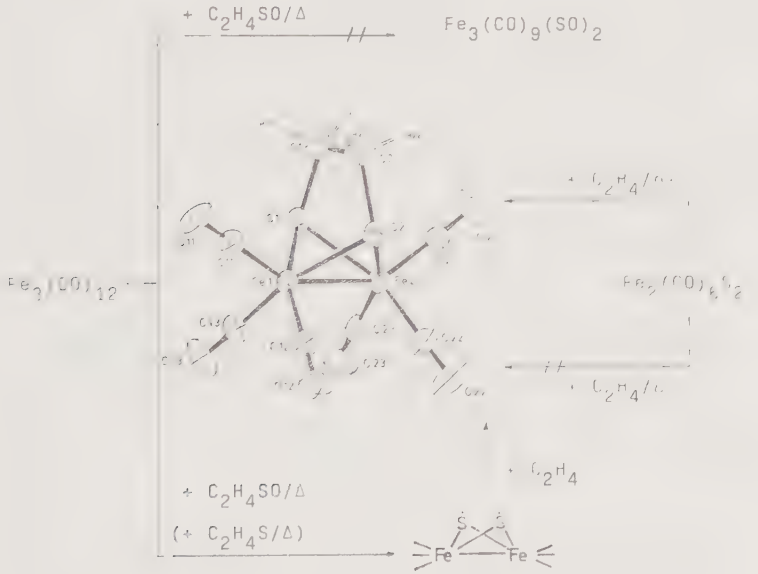
Schon bei sehr milden Bedingungen gelingt die Darstellung von tiefviolettem $[CpMn(CO)_2]_2SO$ ausgehend von C_2H_4SO mit $CpMn(CO)_2THF$ bzw. photolytisch mit $CpMn(CO)_3$ und C_2H_4SO in Petrolether:



Dagegen beobachtet man bei der thermischen Zersetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit C_2H_4SO die Reaktion der sehr reaktiven $Fe(CO)_3$-Einheiten mit den Zerfallsprodukten des thermisch labilen Thiiran-S-Oxids.



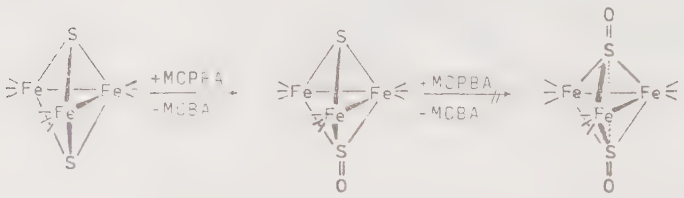
Infolgedessen entsteht anstelle des erhofften SO-Komplexes $Fe_3(CO)_9(SO)_2$ der Ethendithiolato-Komplex $(CO)_3FeSCH_2$ $_2$:



Der Reaktionsverlauf über die Zwischenstufe $(M\text{-}S_2)^*$ wurde bewiesen, als bei der Belichtung von $Fe_2(CO)_6S_2$ quasi dieses Intermediat erzeugt wurde, das mit C_2H_4 ebenfalls zum Ethendithiolato-Komplex abreagiert. Diese Etheninsertion in die S-S-Bindung entspricht einer (2+2)-Cycloaddition. Thiiran C_2H_4S verhält sich unter analogen Bedingungen wie sein Oxidationsprodukt C_2H_4SO.

Aus den geschilderten Reaktionen folgt, daß bei der Darstellung von SO-Komplexen mit C_2H_4SO als SO-Quelle auf keinen Fall freies SO auftreten darf, sondern vielmehr ein kontrollierter Abbau des SO-Überträgers in der stabilisierenden Koordinationssphäre eines Übergangsmetallkomplexes erfolgen muß.

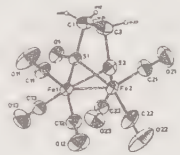
Der Aufbau des SO-Liganden am Komplex durch gezielte S-Oxidation einer Sulfidofunktion gelingt bei der Oxidation einer Schwefelbrücke von $Fe_3(CO)_9S_2$ mit MCPBA zum $Fe_3(CO)_9S(SO)$:



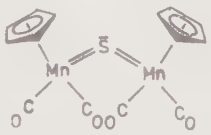
Es ist aber nicht möglich, die zweite Schwefelfunktion von $Fe_3(CO)_9S(SO)$ zu oxidieren. Wegen der Radienkontraktion am oxidierten Schwefel müsssen sich die Bindungsverhältnisse entscheidend verändern, sodaß eine S-S-Bindung und ein hochgespanntes catenanähnliches System resultiert. Offensichtlich

aus gleichem Grund ist auch die Oxidation von $Fe_2(CO)_6S_2$ zum S_2O_2-Komplex $Fe_2(CO)_6S_2O_2$ nicht möglich.

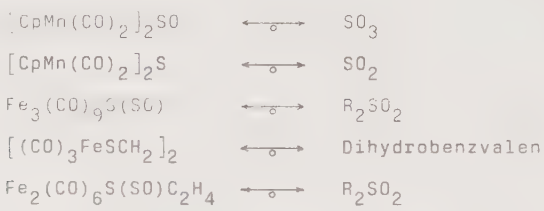
Unter Ausnutzung der Radienkontraktion und Beachtung des Elektronenhaushalts von Schwefel sollte jedoch die Oxidation des Dithiolato-Komplexes $[(CO)_3FeSCH_2]_2$ bei gleichzeitiger Ethenabspaltung zum Komplex $Fe_2(CO)_6S_2O_2$ führen. Tatsächlich wird lediglich eine Schwefelfunktion mit MCPBA zum Thiolatosulfenato-Komplex $Fe_2(CO)_6S(SO)C_2H_4$ oxidiert, wobei sich das Tetrahedran-Gerüst kaum ändert:

$[(CO)_3FeSCH_2]_2 \xrightarrow{MCPBA}$  $\xrightarrow[-C_2H_4]{MCPBA} Fe_2(CO)_6S_2O_2$

Auch die Oxidation des schwefelverbrückten Komplexes $[CpMn(CO)_2]_2S$ mit Luftsauerstoff führt fast vollständig zum schon erwähnten SO-Komplex $[CpMn(CO)_2]_2SO$. Zur Darstellung von $[CpMn(CO)_2]_2S$ wird erstmals Thiiran als Schwefelquelle eingesetzt, wobei ausschließlich der Mono-Schwefel-Komplex entsteht. Thiiran reagiert auch in diesem Fall genauso wie sein Oxidationsprodukt C_2H_4SO.

$CpMn(CO)_2THF \xrightarrow{+\ C_2H_4S}$  $\xrightarrow{[O]} [CpMn(CO)_2]_2SO$

Der Vergleich der dargestellten Verbindungen mit bekannten organischen und anorganischen Molekülen zeigt strukturelle Verwandtschaften, wie sie gemäß der Isolobal-Analogie erwartet werden:



Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -

F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier - M. Hanack -

V. Hoffmann S. Kemmler-Sack - P. Krauß - D. Krug -

H. Krüger - U. Kunze - E. Müller - E. Lindner -

I.-P. Lorenz - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann -

G. Pausewang A. Rieker - W. Rüdorff - W. Rundel -

F. F. Seelig - H. Stegmannn - J. Strähle - H. Suhr -

W. Voelter - W. Zeil

L E B E N S L A U F

Johannes Messelhäuser

24. Juni 1954	geboren in Heimenkirch, Krs. Lindau i. B. Eltern: Eugen Messelhäuser, Konstrukteur Magdalena Messelhäuser, geb. Baur
1961 - 1965	Volksschule Gültstein (bei Herrenberg)
ab April 1965	Besuch des naturwissenschaftlichen Schickhardt-Gymnasiums in Herrenberg, Reifezeugnis vom 05. Juni 1973
WS 1973/74	Aufnahme des Chemiestudiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
29. Juni 1976	Diplom-Vorprüfung
Dez. 1980	Diplom-Hauptexamen
Febr. 1981 - Nov. 1981	Diplomarbeit über das Thema: "Anionenanalyse mittels Ionenchromatographie - Untersuchungen zur Herstellung von Anionenaustauschern" unter Anleitung von Herrn Prof. H. Hagenmaier, Ph.D., am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
April 1982 - Sept. 1985	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Schwefelmonoxid-Komplexe von Mangan und Eisen durch gezielte Oxidation von Schwefelliganden und S- bzw. SO-Übertragungsreaktionen mit C_2H_4X (X = S, SO)".
seit Mai 1983	Wissenschaftlicher Angestellter (DFG)